

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Adilson Ribeiro Prado

**Nanopartículas de Ouro em Fibras Ópticas: Uma Proposta
Empírica para Detecção de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) por
Ressonância Plasmônica**

VITÓRIA
2017

Adilson Ribeiro Prado

**Nanopartículas de Ouro em Fibras Ópticas: Uma Proposta
Empírica para Detecção de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) por
Ressonância Plasmônica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientador: Profa. Dra. Maria José Pontes.

Co-orientador: Prof. Dr. Moisés Renato Nunes Ribeiro.

VITÓRIA
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

P896n Prado, Adilson Ribeiro, 1982-
Nanopartículas de ouro em fibras ópticas : uma proposta
empírica para detecção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) por
ressonância plasmônica / Adilson Ribeiro Prado. – 2017.
95 f. : il.

Orientador: Maria José Pontes.

Coorientador: Moisés Renato Nunes Ribeiro.

Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Detectores. 2. Fibras ópticas. 3. Nanopartículas. 4. Sulfeto
de hidrogênio. 5. Nanopartículas de ouro. I. Pontes, Maria José.
II. Ribeiro, Moisés Renato Nunes. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621.3

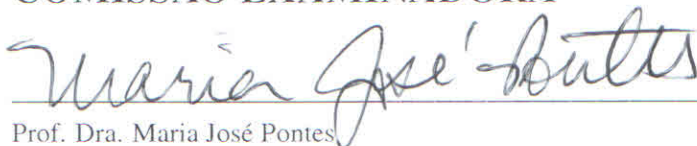
ADILSON RIBEIRO PRADO

**Nanopartículas de Ouro em Fibras Ópticas: Uma Proposta Empírica
para Detecção de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) por Ressonância
Plasmônica**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

Aprovada em 7 de abril de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dra. Maria José Pontes

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientadora



Prof. Dr. Moisés Renato Nunes Ribeiro

Universidade Federal do Espírito Santo

Co-orientador



Prof. Dr. Marcelo Martins Werneck

COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro

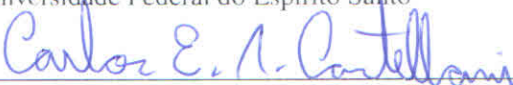


Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto

Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Carlos Eduardo Schmidt Castellani

Universidade Federal do Espírito Santo

*Dedico este trabalho ao meu pai como prova de uma promessa que fiz no ano de 1994,
momento difícil, mas que me fez crescer e atingir meus sonhos.
A minha mãe (in memoriam) dedico todos meus sentimentos:
“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si,
levam um pouco de nós.”
Antoine de Saint-Exupéry*

Agradecimentos

A Deus, por me guiar nos momentos difíceis, dando sabedoria e força em momentos que me sentia impotente frente as dificuldades. Nunca estarei sozinho!

Aos meus pais, José Benedito e Francisca (in memorian), que sempre estiveram ao meu lado, me ajudando, sendo minhas principais fontes de motivação nessa caminhada.

Ao meu irmão Ademir, que é uma das pessoas mais importantes da minha vida. Tivemos momentos difíceis, mas sempre estarei ao seu lado.

A minha sobrinha Charlote, que Deus a proteja e dê saúde em toda sua longa vida.

A minha prima Lucilda e ao meu primo Enzo por toda motivação e apoio, vocês fizeram parte de toda minha jornada acadêmica na UFES.

A toda minha família que sempre me incentivou nessa jornada e que nunca me abandonou nos momentos difíceis. O meu muito Obrigado!

A minha orientadora Dra. Maria José Pontes, pela dedicação, paciência, carinho e confiança, sendo um exemplo de profissional para mim. E por sempre acreditar no meu trabalho.

Ao meu coorientador Dr. Moisés Renato Nunes Ribeiro, que me orientou em toda essa jornada do doutorado, motivou-me a iniciar esse trabalho em um momento que me encontrava perdido sem saber qual caminho seguir. Muito obrigado por toda paciência e dedicação.

Ao meu amigo Dr. Jairo Pinto de Oliveira, pela amizade, confiança e ajuda nos momentos difíceis. Devo muito pela ajuda neste trabalho, sem você essa caminhada teria sido muito mais difícil.

Ao meu amigo Fábio Vicente, pela amizade, apoio e força em todos os momentos difíceis que passei em minha vida. Ajudou-me em momentos que perdia o horizonte. Que seu nome represente todos os meus grandes amigos que contribuíram para minha jornada e vida.

A minha grande amiga Daniela Freire, pela atenção, dedicação, orientação e incentivo no momentos de dificuldade.

Ao meu amigo Luiz Carlos Pimentel e sua mãe Nelma Pimentel, pela amizade e apoio em toda minha jornada acadêmica.

A minha amiga Rayssa, pela amizade e dedicação, pelas palavras de apoio e por acreditar em momentos que surgiram dúvidas.

Aos meus grandes amigos, Daniel Cavalieri, Flávio Garcia, Karin Komati e Wagner Teixeira que sempre estarem dispostos a me ajudar e pelas palavras de apoio nos momentos difíceis. Grande abraço a todos.

A todos os meus amigos do IFES, Bruno, Reginaldo, Claudia, Flávio Lopes, Luis Guilherme Lyra, An An Ding, Rosângela, Araceli, entre outros, que sempre estiveram dispostos a me ouvir.

Aos professores Marco Cesar Cunegundes Guimarães e Breno Valentim Nogueira, pela confiança e apoio no desenvolvimento deste trabalho. E por sempre estarem disponíveis a ajudar.

Aos amigos do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), muito obrigado pela dedicação e disponibilidade. Wanderson Keijok, meu muito obrigado pela ajuda!

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Caracterização de Óleos Pesados - LabPetro-UFES, por sempre estarem ao meu lado, motivando e contribuindo em todas as etapas deste trabalho. Devo muito a todos vocês.

Aos amigos do LabTel, pela amizade, confiança no meu trabalho e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Por último, mas não menos importante o prof. Hans Jorg Schneebeli, que simplesmente me colocou no mundo da engenharia elétrica. Sem ele essa história não teria acontecido, me fez acreditar em algo que nunca pensei que fosse capaz de realizar.

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Objetivo Geral	16
1.1.1	Objetivo específico	16
1.2	Definição do problema	16
1.3	Diferentes sistemas de detecção de H_2S	20
1.4	Aplicação do efeito plasmônico em sistemas sensoriais	22
1.5	Interação entre enxofre e nanopartículas de ouro	23
1.6	Uso de fibra óptica como elemento sensor	24
1.7	Dispositivos nanoestruturas comerciais	24
1.7.1	Hipóteses levantadas sobre a construção de sensores ópticos com nanopartículas de ouro	25
1.7.2	Resultados relevantes já obtidos	25
1.8	Estrutura desta Tese	27
2	Fundamentos Teóricos	28
2.1	Ressonância de Plasmon de Superfície	28
2.2	Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada	31
2.2.1	Nanopartículas metálicas	33
2.3	Uso de polímeros na construção de sensores	35

3	Metodologia	37
3.1	Método de síntese de nanopartículas de ouro	37
3.2	Métodos de caracterização de nanopartículas de ouro	38
3.2.1	Espectrofotometria na região do visível	40
3.2.2	Espectrofotometria de fluorescência	42
3.2.3	Espectroscopia Raman	43
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva	45
3.2.5	Microscopia de transmissão eletrônica	45
3.2.6	Microscopia de força atômica	46
4	Nanopartículas de ouro e íons contendo enxofre	48
4.1	Caracterização das nanopartículas sintetizadas	48
4.2	Interação enxofre nanopartícula de ouro	54
4.3	Interação de outro composto de enxofre com nanopartícula de ouro	60
5	Nanopartículas de ouro em fibra óptica	66
5.1	Processo de aderência de nanopartículas de ouro em fibra óptica	66
5.2	Configuração e montagem do detector de H_2S	70
6	Deteção de H_2S	76
6.1	Montagem experimental para deteção de H_2S	76
6.2	Experimentos de deteção de H_2S	78
7	Conclusões e trabalhos futuros	83

Lista de Tabelas

1.1	Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos.	17
1.2	Tipos de sensores de H_2S , métodos e características operacionais.	20

Lista de Figuras

2.1	Ressonância de Plasmon de superfície sobre a interface metal-ar. Adaptado de [31].	29
2.2	Ressonância de Plasmon de superfície com diferentes materiais para aumentar sua seletividade. Adaptada de [47,49].	30
2.3	Ressonância de Plasmon de superfície em uma fibra óptica.	31
2.4	Esquema da Ressonância de Plasmon de superfície Localizada.	32
2.5	Teoria de Mie em uma nanopartícula metálica interagindo com a onda plana [63].	34
2.6	Polímero aderindo nanopartículas sobre uma superfície.	36
3.1	Diagrama que mostra de forma resumida a característica espectral de cada técnica óptica usada.	39
3.2	Diagrama que mostra de forma resumida a característica espectral de cada técnica óptica usada.	40
3.3	Esquema que ilustra a configuração do equipamento de espectrofotometria. (a) para medidas regidas pela lei de Beer-Lambert e (b) para medidas de fluorescência.	43
3.4	Na espectroscopia Raman é utilizado um microscópio com objetivo de focar o laser sobre a superfície da amostra para coletar a radiação que é direcionada ao detector.	44
3.5	Esquema básico de um AFM.	47
4.1	Espectro na região do visível mostrando os diferentes níveis de absorbância das amostras produzidas em diferentes concentrações e tempo de reação. . .	49

4.2	Imagens de TEM das seis amostras sintetizadas.	50
4.3	Espectro de EDS das amostra 3 de nanopartícula sintetizada.	51
4.4	Espectro Raman de amostras de nanopartículas excitadas por laser 532 e 633 nm.	52
4.5	Espectro de absorção e fluorescência de nanopartículas.	53
4.6	Espectro de absorção das AuNP com a adição de sulfeto e a amostra original.	55
4.7	Esquema que mostra o processo de secagem das duas amostras analisadas no MET. (a) amostra sem sulfeto e (b) amostras com sulfeto.	56
4.8	Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) das NPAu sem adição (a) e com adição de sulfeto (b).	57
4.9	Imagem de TEM de nanopartículas de ouro em contato com sulfeto.	57
4.10	Imagens do mapa Raman sem sulfeto (a) 2D e (b) 3D; e com sulfeto (c) 2D e (d) 3D.	59
4.11	Espectro Raman de amostra de AuNP excitadas pelo laser 532 nm apenas com citrato, ou seja, sem sulfeto. A segunda amostra foi preparada a amostra com a presença de sulfeto.	60
4.12	Espectro na região do visível para a nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.	62
4.13	Espectro de fluorescência para nanopartículas de ouro com sulfeto (a) e com tiocianato (b), com varreduras de leitura a cada 10 segundos.	63
4.14	TEM das nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.	64
4.15	Caracterização a partir de espectrometria Raman das nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.	65
5.1	AFM do PVA e de duas amostras contendo nanopartículas de ouro. A Figura (a) apresenta apenas o polímero depositado, (b) a amostra produzida com tempo de secagem de 2 horas e (c) a amostra com tempo de secagem de 24 horas.	68

5.2	AFM do PVA com e sem nanopartículas de ouro em projeção 2D. (a) Representação do corte na projeção 2D do PVA, (b) Representação do corte na projeção 2D do PVA com tempo de secagem de 2 horas com AuNP, (c) Representação do corte na projeção 2D do PVA com tempo de secagem de 24 horas com AuNP, (d) Gráfico de altura por comprimento do corte estabelecido na projeção 2D.	69
5.3	(a) Espectro Raman de amostra de PVA e AuNP isoladas. (b) Espectro Raman do PVA com tempo de secagem de 24 horas com AuNP e PVA com tempo de secagem de 2 horas com AuNP.	70
5.4	Aplicação das nanopartículas de ouro sobre a fibra clivada com PVA depositado em um período de 24 horas.	71
5.5	Montagem do detector de H_2S , sendo apresentado os dois polímeros, o de conexão (cor branca) e o de vedação (cor branca translúcida).	72
5.6	Esquema da configuração montada para obtenção do sinal do detector de H_2S	73
5.7	Caracterização do sensor de H_2S , contendo as curvas referentes a caracterização da fibra clivada, a caracterização da fibra recoberta com PVA e a caracterização da fibra recoberta com PVA e contendo as nanopartículas de ouro.	73
5.8	Espectro da fibra clivada e do detector de H_2S , destacando a região dos efeitos de absorbância e fluorescência.	74
5.9	Resposta dos detectores de H_2S produzidos 50, 100 e 200 microlitros de nanopartículas de ouro.	75
6.1	Esquema utilizado para o experimento de detecção de H_2S por efeito de fluorescência, onde é possível verificar a posição externa da fonte de estimulação do efeito de fluorescência nas nanopartículas de ouro.	77
6.2	(a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 50 microlitros de coloide de ouro. (B) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S	79
6.3	(a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 100 microlitros de coloide de ouro. (b) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S	80
6.4	(a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 200 microlitros de coloide de ouro. (b) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S	81

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AFM - *Atomic Force Microscope*

α - Absortividade molar

L - Caminho óptico

n_a e b_n - Coeficientes de Mie

λ - Comprimento de onda

c - Concentração da substância absorvente no meio

CG - Cromatografia de gás

CO_2 - Dióxido de carbono

σ_{abs} - Efeito de absorção

σ_{esp} - Efeito de espalhamento

σ_{ext} - Efeito de extinção

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

SERS - *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

n_1 - Índice de refração da casca

n_m - Índice de refração do meio

n_2 - Índice de refração do núcleo

LSPR - *Localized surface plasmon resonance*

CO - Monóxido de carbono

AuNP - *Gold nanoparticles*

NLO - *Non-linear optics*

NTMOS - Célula semicondutora de óxido metálico

ppb - Partes por bilhão

ppm - Partes por milhão

PANI - Polianilina

SPP - *Surface plasmon polarization*

pH - Potencial hidrogeniônico

SPR - *Surface plasmon resonance*

RPSL - Ressonância plasmônica de superfície localizada

SUHD - *Super High Definition*

H_2S - Sulfeto de hidrogênio

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Resumo

O interesse por detectar H_2S surgiu em face dos inúmeros acidentes com vítimas fatais registrados em diferentes áreas industriais. O trabalho desenvolvido nesta tese foi a concepção, construção e caracterização de um método inovador de detecção de sulfeto de hidrogênio H_2S normalmente encontrado em fase gasosa a temperatura ambiente. O H_2S é um gás com alto grau de letalidade e comumente encontrado na extração de petróleo e na decomposição de material orgânico. A construção do detector foi realizada unindo as vantagens das fibras ópticas de sílica com as potencialidades das nanopartículas de ouro. O princípio físico explorado foi a ressonância de plasmon de superfície localizada. A ressonância de plasmon de superfície localizada é fortemente alterada quando os elétrons livres do metal sofrem algum tipo de perturbação externa. No caso em questão, a forte energia de ligação entre o elemento ouro e o enfroxe foi o fundamento principal para o funcionamento do detector colorimétrico desenvolvido. Todas as etapas de produção do detector foram descritas em detalhes: desde a síntese das nanopartículas de ouro, tendo como base o método de redução de citrato, ao processo de detecção em fibra, que se deu por fluorescência utilizando um espectrofotômetro portátil com saída em fibra. O processo de aderência das nanopartículas na fibra seguiu um procedimento, originalmente, desenvolvido neste trabalho, pois houve a necessidade de elevar a concentração das nanopartículas na seção circular da ponta clivada, sendo essa uma das variáveis ligadas aos limites de detecção do H_2S no meio. Para isso, foram realizados diferentes experimentos com o objetivo de verificar o comportamento da concentração de nanopartículas no limite de detecção do gás de interesse. A faixa de operação do dispositivo obtido ficou entre 0,4 a 2,0 ppm, funcionando em temperatura ambiente sem necessidade de condicionamento ou rotinas especiais para entrar em operação.

Abstract

The interest in detecting H_2S arose from need to develop a detection system with advantages over commercial systems, since numerous accidents with fatal victims were registered in different industrial areas. This work developed the design, construction and characterization of an innovative method of detection of hydrogen sulfide, better known H_2S , normally found in gas phase at room temperature. H_2S is a gas with a high degree of lethality and is commonly found in extraction of petroleum and decomposition of organic material. The detection was performed by combining advantages of silica optical fibers with the potentialities of the gold nanoparticles. The physical principle explored was the localized surface plasmon resonance. The localized surface plasmon resonance is strongly altered when the free electrons of the metal undergo some external perturbation. In the case in question the strong bonding energy between the gold element and sulfur was the main basis for the operation of the developed colorimetric detector. All the stages of detector production have been described in detail: since synthesis of gold nanoparticles by citrate reduction method, to detection process, which was given by fluorescence using a portable fiber-optic spectrophotometer. The process of adhesion of the nanoparticles to fiber followed procedure originally developed in this work, since it was necessary to increase the concentration of the nanoparticles in the circular section of the cleaved tip, being one of the variables linked to the detection limits of H_2S . For this, different experiments were carried out to verify behavior of the nanoparticle concentration at the detection of the gas of interest. The operation range of device was between 0.4 to 2.0 ppm, operating at room temperature without the need for conditioning or special routines to start operation.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um detector de H_2S em fase gasosa utilizando nanopartículas de ouro depositadas em fibra óptica.

1.1.1 Objetivo específico

Realizar a síntese de nanopartículas de ouro em meio aquoso.

Verificar a seletividade da ressonância plasmônica localizada via efeito de absorbância e fluorescência em nanopartículas de ouro.

Desenvolver um método próprio para deposição de nanopartículas de ouro sobre uma fibra óptica de sílica.

Verificar a influência da concentração de nanopartículas de ouro no sinal do detector desenvolvido.

1.2 Definição do problema

O sulfeto de hidrogênio, composto de fórmula molecular H_2S , é normalmente encontrado na natureza pela decomposição de materiais orgânicos, tendo grande destaque na cadeia produtiva de petróleo e gás. Também pode ser encontrado em ambientes minerais como jazidas

de sal e carvão, além de outras extrações minerais que contêm sulfeto. Agentes físicos, químicos e biológicos naturais são os principais responsáveis pela formação do H_2S , que à temperatura ambiente é encontrado em fase gasosa. Devido à diversidade de mecanismos de formação do H_2S na natureza, sua ocorrência se dá por todo globo terrestre e em proximidades a atividades humanas, oferecendo sérios riscos [1, 2, 3].

Um dos principais problemas apresentados por esse agente químico é afetar o funcionamento do organismo humano. Por exemplo, o H_2S pode interromper o centro respiratório no cérebro, podendo levar à morte em poucos minutos [4]. Por isso, várias empresas que trabalham na extração de petróleo ou outros minerais capazes de gerar H_2S têm grande preocupação com seus funcionários que realizam trabalhos em campo, uma vez que baixas exposições a esse gás já podem gerar sérios problemas à saúde humana. A Tabela 1.1 amostra a relação entre concentração, tempo e exposição e efeitos nos seres humanos que o H_2S pode gerar. Uma característica interessante do H_2S está em sua densidade, pois apresenta valor superior aos demais gases que compõem o ar. Este fato possibilita a elevação de sua concentração em ambientes fechados e em galerias subterrâneas. A queima do H_2S tende a formar dióxido de enxofre, que também é um gás tóxico, com cheiro forte e irritante. Além das características já mencionadas, o H_2S ainda apresenta também um comportamento bastante inflamável e sua temperatura de auto-ignição é próxima a 260°C [2, 3].

Tabela 1.1: Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos.

Concentração H_2S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 min	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite e dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência e convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso e morte

*Fonte: Adaptada de [5].

A geração de H_2S ocorre em diversos segmentos e sua ação tóxica nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII. Entretanto, passados tantos anos, ainda ocorrem casos de intoxicações, inclusive com grande número de mortes [4]. Na literatura é mostrado que os vazamentos deste gás resultam em mortes ou podem ocasionar lesões irreparáveis aos seres humanos e ao meio ambiente, trazendo a necessidade de normas e procedimentos para inibir

e impedir tais vazamentos. Por outro lado, efeitos corrosivos também devem ser destacados, pois o contato desse gás com alguns materiais e equipamentos industriais resulta na maioria das vezes em deteriorações ou fraturas de materiais ferrosos com consequências catastróficas [1, 2, 3].

Normas e procedimentos têm sido criados para monitorar esse agente nocivo. Uma das principais formas de monitoramento do H_2S em sistemas ambientais é a cromatografia de gás (CG), método que apresenta elevada capacidade de detecção e precisão. No entanto, não se trata de um método simples e barato. O CG consiste em uma técnica extrativa, ou seja, não realiza o monitoramento em tempo real, sendo necessária a retirada de amostra em um processo para análises laboratoriais. Este fato demanda tempo e implica em atraso nas tomadas de decisões em uma linha de produção ou em rotinas de segurança. A técnica cromatográfica apresenta outras exigências, como a mão de obra especializada para operação do equipamento, perdas de amostra por adsorção e reações indesejadas [5].

Nos últimos anos a fibra óptica vem sendo utilizada em diversos sistemas como sensores e equipamentos de instrumentação. A ideia de utilizar fibra óptica em tais ambientes vale-se de sua pequena dimensão e de sua robustez quando aplicadas a ambientes hostis. Na área médica há um vasto número de aplicações, como exemplo, em sistemas para iluminar o interior do corpo humano, além dos aparelhos de imagens, sensores de temperatura, pressão, pH e de vazão sanguínea [6, 7, 8].

Diversos sistemas podem ser desenvolvidos utilizando fibra óptica como elemento sensor, alguns desses dispositivos usam a interação de ondas eletromagnéticas com sistemas materiais para monitorar propriedades físicas ou químicas do ambiente [6, 7, 8]. O propósito desse projeto é propor, construir e caracterizar um detector baseado em fibra óptica com nanopartículas de ouro (AuNP) capaz de detectar a presença de H_2S em fase gasosa. Utilizou-se um polímero para promover a aderência das nanoestruturas sobre a ponta de uma fibra óptica multimodo previamente clivada. Este trabalho tem um carácter interdisciplinar e explora fundamentos em química, física e engenharia elétrica. Integrando diferentes áreas do conhecimento que hoje estão presentes na Universidade Federal do Espírito Santo, o que motiva e abre caminho para novos trabalhos com carácter similar e com grande potencial de inovação e aplicação no setor industrial.

Os sistemas de detecção de H_2S tendem a apresentar inovações, já que há grande aplicabilidade na indústria [9, 10, 11], porém a busca por sistemas de detecção com baixo tempo de resposta, baixo custo e capacidade de operação em ambientes de difícil acesso são características que motivam estudos ligados a essa área de conhecimento. A principal motivação desse estudo é desenvolver um novo sistema capaz de detectar esse gás com requisitos de desempenho mencionadas anteriormente. Vários dispositivos foram desenvolvidos com foco em

segurança, higiene industrial, controle de qualidade do produtos e monitoramento de emissões atmosféricas. Entre eles é possível citar elementos sensores baseados em semicondutores cerâmicos, sistemas eletroquímicos, infravermelho, microbalança de quartzo, sistemas térmicos e ópticos [5]. Esses dispositivos apresentam uma grande variedade de aplicação, tendo também uma vasta gama de vantagens e desvantagens. A Tabela 1.2 mostra diversos tipos de sensores, seus princípios de funcionamento, material de construção, condições de teste e algumas aplicações.

Como exemplo de sistemas sensores já comercializados é possível citar a empresa UTC Security Company que possui um medidor de H_2S baseado em célula semicondutora de óxido metálico (NTMOS). Esse dispositivo apresenta faixa de medição de 0 a 100 ppm e tempo de resposta menor que 10 segundos [12].

Na busca por medições precisas e com baixo tempo de resposta alguns sistemas hoje estão em estudo. Como exemplo, existem as células de óxidos de estanho que apresentam faixa de medição de 1 a 15 ppm em temperatura ambiente com tempo de resposta na ordem de 20 a 40 segundos. Há também sistemas baseados em óxido de cobre que monitora níveis em torno de 20 ppm com tempo de resposta de 15 segundos. Outros estudos foram realizados com a associação dos óxidos de estanho e cobre sobre substrato de silício gerando um dispositivo capaz de detectar de 20 a 1200 ppm com baixo tempo de operação. Os sistemas que usam óxidos metálicos como elemento sensor possuem tempo de recuperação como um ponto negativo, já que o tempo de regeneração é muito elevado [5, 13].

Tabela 1.2: Tipos de sensores de H_2S , métodos e características operacionais.

Tipo	Elemento sensor	Resposta (s)	Recuperação (s)	Medição (ppm)
Semicondutores baseados em óxidos metálicos	Óxido de cério/óxido de estanho	20	40	1 - 25
	Óxido de cobre modificado com óxido de estanho	15	240	1 - 300
	Óxido férrico	15	120	80 - 213,4
	Cobre com óxido de estanho	15	118	10
Eletroquímico	Sódio super iônico	4 - 8	12 - 30	5 - 50
Eletroquímico	Membrana de Nafion	9	-	0,1 - 100
Óptico	Colorimétrico	-	-	0,05 - 5
Polímeros condutores	Polianilina - nanopartículas de ouro	<120	<300	0,0001 - 0,1
Onda acústica de superfície	Filme de $YZ-LiNbO_3$	240	360	1-10

*Fonte: Adaptada de [5].

1.3 Diferentes sistemas de detecção de H_2S

Discute-se, a seguir, alguns avanços ligados ao monitoramento de H_2S , desse modo é possível entender o cenário em que a contribuição deste trabalho está inserida. Inicialmente, destaca-se um estudo que utilizou a fibra óptica como elemento sensor, estando ela revestida de um composto de cádmio, com processo de aderência realizado a partir de uma matriz polimérica, mais precisamente polietileno e os níveis de detecção ficaram entre 0,032 a 1,000 ppm em temperatura ambiente. O sistema de detecção baseou-se no efeito de fluorescência do composto mencionado, portanto tal estudo apresenta grande semelhança ao aqui proposto. A diferença principal está nos compostos químicos usados como elemento sensor [14].

Um trabalho muito importante na detecção de H_2S foi apresentado em [15]. Este trabalho utiliza aglomerados de nanopartículas de ouro, onde a detecção é realizada a partir do efeito de resistência elétrica sendo possível determinar o gás na faixa de 0,25 a 10,0 ppm, com

tempo de resposta menor que 20 segundos, alta sensibilidade e operação em temperatura ambiente. Todos os procedimentos foram realizados a temperatura ambiente, o que não é sempre possível quando se utiliza dispositivos cerâmicos [15]. O trabalho realizado nesta tese tem características semelhantes ao apresentado em [15], como por exemplo, operação em temperatura ambiente, sendo um requisito desejado para esse tipo de dispositivo, já que a elevação de temperatura em ambiente oxidante pode provocar explosões em meios contendo H_2S .

Outro destaque foi o trabalho com objetivo de detectar H_2S por uma matriz híbrida contendo nanopartículas de ouro e polianilina (PANI), tendo como mecanismo de detecção a variação da resistividade elétrica do filme formado. Apresenta faixa de medição de 0,1 a 1000 ppb, com alta sensibilidade, reprodutibilidade e operação em temperatura ambiente [16].

Nanopartículas de prata foram utilizadas na detecção de H_2S , conforme descrito em [17], utilizando como princípio de detecção a resistividade elétrica de um filme montado com essas nanoestruturas. A principal característica estudada nesse trabalho foi o tempo de detecção e a influência da temperatura no funcionamento do sistema [17].

Foram apresentados apenas alguns trabalhos nos quais nanopartículas metálicas foram utilizadas como elemento sensor via resistividade elétrica, entretanto outros trabalhos também já fizeram uso dessas nanoestruturas como em [18, 19, 20]. Em [21, 22] foram apresentados sistemas sensores utilizando fibra óptica na construção de seus dispositivos, indo ao encontro do desenvolvimento de sistemas de detecção com menor dimensão, portabilidade e baixo tempo de resposta.

Outra técnica utilizada é a detecção de H_2S por nanocristais de WO_3 que exploraram o comportamento eletroquímico desse composto como princípio de funcionamento, tendo como grande vantagem a considerável faixa de medição (1 a 10 ppm) e por medir baixos valores de H_2S em temperatura ambiente, conforme apresentado em [23, 24]. A grande vantagem dessa técnica é a faixa de medição que variar entre 1 e 10 ppm.

O processo de detecção do H_2S por um filme cristalino de óxido de estanho foi apresentado por Vuong et al. em [25]. A detecção inicia-se pela produção do óxido citado, tal sistema opera com base em medidas de condutividade elétrica, ou seja, trata-se de um sistema baseado em processos eletroquímicos e exige o funcionamento em temperatura elevada (150 °C). Seu tempo de resposta fica próximo a alguns minutos e detecta em uma faixa de medição entre 1 a 6 ppm [25].

Fibras especiais também já foram usadas no processo de detecção de H_2S conforme apresentado em [26]. O objetivo foi justamente determinar a presença do H_2S em uma mistura de

gás natural. Tal sistema permite a detecção na região de 1576 nm, região muito usada para promover a comunicação de dados em fibra [26, 27].

Apresentou-se nesta Seção, de forma resumida, alguns trabalhos já publicados que focam seus esforços em encontrar mecanismos e dispositivos capazes de monitorar o H_2S em fase gasosa. Entre os trabalhos apresentados, a característica comum é impulsionar a construção futura de sistemas capazes de substituir equipamentos complexos e caros por alternativas mais simples e com menor custo operacional para garantir a segurança nas atividades industriais e ambientes que possam colocar a vida humana em risco.

1.4 Aplicação do efeito plasmônico em sistemas sensoriais

O presente trabalho explora um efeito físico manifestado em nanopartículas de ouro quando depositadas sobre fibras ópticas para a atuação como detector de H_2S , mais precisamente o efeito envolvido é conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada, ou RPSL, sendo mundialmente reconhecida por LSPR, sigla proveniente da expressão em Inglês "Localized Surface Plasmon Resonance". Diversos estudos exploraram as propriedades singulares das nanopartículas de ouro para diferentes aplicações, tendo grande destaque seu uso em sistema de liberação gradativa de drogas, células solares, catalisadores e biossensores [28, 29, 30].

Em relação às propriedades físicas relevantes há as propriedades ópticas como a ressonância Plasmônica comentada anteriormente, o espalhamento Raman de superfície (SERS) e as propriedades ópticas não-lineares (NLO). Dentre esses efeitos, a LSPR é a mais utilizada no desenvolvimento de sistemas sensores, conforme já publicado em diferentes estudos [31, 32, 33].

Na literatura existem sistemas sensores desenvolvidos para monitorar parâmetros biológicos, físicos ou químicos de um meio por nanopartículas metálicas. Os sistemas baseados em nanopartículas são recentes e ainda estão em intenso desenvolvimento, conforme discutido em [32, 34]. Porém, foram desenvolvidos sistemas para detecção de amônia, óxidos de enxofre, monóxido de carbono e ácido sulfídrico que utilizam nanopartículas ou filmes de ouro como elemento sensor. Esses trabalhos exploram variações morfológicas ou propriedades elétricas desses sistemas metálicos. O sensor desenvolvido por [35] apresenta grande semelhança ao aqui realizado, que consiste de um elemento sensor baseado em fibra óptica recoberto por filme metálico de ouro. Este dispositivo utiliza a Ressonância de Plasmon de Superfície para monitorar a concentração salina em um meio aquoso. Deve ser ressaltado que o efeito explorado nesse trabalho depende do ângulo de incidência da luz sobre o

filme metálico que recobre a fibra óptica, ou seja, a geometria da fibra influencia no valor da concentração salina medido [35].

O interesse pelo desenvolvimento de dispositivos com nanopartículas de ouro está, principalmente, na redução do tamanho dos sistemas atualmente produzidos. Porém a diminuição no tamanho dos dispositivos pode levar a redução nos limites de detecção. Uma vantagem da redução no tamanho dos dispositivos é a utilização "in situ" em sistema microcelulares. Uma aplicação muito comum ocorre em estudos ligados a áreas biológicas. Desse modo, diversos estudos foram desenvolvidos aplicando nanopartículas de ouro em sistemas sensíveis a biomoléculas [29, 30].

A sensibilidade superficial das nanopartículas de ouro depende de sua forma geométrica e carga superficial, assim como concentração e tamanho. Tais variáveis podem afetar o índice de refração do meio, ou mesmo, alterar a constante dielétrica da nanoestrutura, promovendo deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção. Ou seja, tende a alterar o pico máximo da banda de absorção do Plasmon [36].

Afim de melhorar a compreensão da ressonância de Plasmon a partir de uma nanoestrutura, diferentes estudos teóricos foram desenvolvidos. Desse modo, algumas previsões importantes foram obtidas, que auxiliaram a compreensão desse fenômeno. Entretanto, como se trata de um efeito da natureza quântica que pode ser "simplificado" pela aproximação de conceitos clássicos, ainda que exista algumas lacunas do conhecimento sobre essas importantes estruturas que vem se destacando a cada dia no cenário da pesquisa e inovação [36, 37].

1.5 Interação entre enxofre e nanopartículas de ouro

A interação entre o ouro e o enxofre já foi objeto de investigação em diversos estudos [38, 39, 40], tendo como conclusão que tal interação apresenta grande força sendo este um dos fundamentos principais da operação do detector desenvolvido neste trabalho. Porém essa forte capacidade de ligação contribui para a construção do detector, mas impõe um sério problema na natureza reversível do sistema.

Para entender como ocorre a ligação entre o enxofre e a nanopartícula de ouro, é interessante destacar que tais nanoestruturas possuem comportamento reacional semelhante ao elemento isolado que as constitui [41]. Esse fato permite na aplicação de modelos já conhecidos na literatura para melhor esclarecer as características desse tipo de ligação.

O átomo de ouro apresenta em sua configuração eletrônica uma realocação de elétrons tendo um subnível completo 5d e apenas um elétron no subnível 6s, sendo que as suas transições espectrais são dominadas por essa transição entre esses dois níveis. Boa parte dos

outros orbitais presentes no ouro estão submetidos à influência elétrica do subnível fechado d. Portanto, a interação em nível de ligação entre o enxofre e a nanopartícula de ouro pode ser entendida como uma disponibilidade de carga e compatibilidade entre os subníveis desses átomos. Por outro lado, tal disponibilidade de elétrons no átomo de ouro afeta sua condutividade elétrica e o surgimento de dipolos na superfície das nanoestruturas. Na literatura existem trabalhos que desenvolvem métodos capazes de verificar essa transferência de energia [42].

1.6 Uso de fibra óptica como elemento sensor

Os sistemas ópticos permitem aplicações diversas na engenharia, onde o elemento central de tais sistemas é a fibra óptica. As fibras ópticas mudaram o cenário mundial em relação às comunicações em longas distâncias e sob elevadas taxas de transmissões. Além das telecomunicação, as fibras ópticas estão ganhando grande destaque na construção de sistemas sensores capazes de medir deslocamentos, deformação mecânica, posição, pressão, aceleração, ângulo, rotação, nível de líquido, radiação ionizante, campo elétrico, campo magnético, campo acústico, corrente elétrica, tensão elétrica e temperatura [43, 44].

As principais vantagens dos sensores em fibra óptica comparado aos sensores convencionais são sua inércia térmica, alta sensibilidade, imunidade interferência eletromagnética, tamanho reduzido, trabalhar em longas distâncias e não sofrer ataque químico por corrosão. Tais sistemas podem operar em áreas classificadas sem promover qualquer tipo de risco aos seus operadores [43, 44].

Diferentes trabalhos já utilizaram a fibra óptica de sílica na construção de seus elementos sensores. Dentre as várias vantagens obtidas com o uso de fibra óptica na construção de sensores, pode-se destacar também a possibilidade de sensoriamento remoto, alta flexibilidade, baixa perda por propagação, alta sensibilidade, reduzido custo e capacidade de uso em diferentes comprimentos de onda. Pode-se também mencionar como tecnologias ou efeitos importantes utilizados nos sensores em fibra, as grades de Bragg e os sensores baseados em efeitos não-lineares tais como Raman e Brillouin [44].

1.7 Dispositivos nanoestruturas comerciais

O desenvolvimento das nanoestruturas é recente, tendo avançado a partir do final dos anos 80. É interessante destacar que os inúmeros resultados interessantes obtidos recente-

mente tem levado a nanotecnologia a um crescente destaque no cenário científico e comercial. Desse modo, diferentes países vêm de forma crescente intensificando seus investimentos nessa área de conhecimento.

Deve-se destacar que a nanotecnologia não se restringe apenas à construção de dispositivos e materiais, ela também está presente na constituição de polímeros, cerâmicas, materiais biológicos, dentre outros [45]. Por esse motivo, a evolução dessa área do conhecimento está, intimadamente, ligada ao desenvolvimento da microscopia eletrônica.

1.7.1 Hipóteses levantadas sobre a construção de sensores ópticos com nanopartículas de ouro

- A forte interação já estudada entre o ouro e o enxofre é conservada quando esse metal se apresenta como uma nanopartícula, interação essa que altera a disponibilidade de elétron sobre o ouro e afeta sua ressonância plasmônica.
- A quantidade de nanopartículas de ouro sobre a fibra óptica usada limita a capacidade de detecção do sistema ser montado.
- O efeito de fluorescência é mais seletivo comparado ao efeito de absorbância, estando ele relacionado ao decaimento dos elétrons envolvidos no processo de ressonância plasmônica.

1.7.2 Resultados relevantes já obtidos

- Jairo P. Oliveira, Adilson R. Prado, Wanderson J. Keijok, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães. **A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling.** Arabian Journal of Chemistry, v. 10, p. 1-25, 2017.
- Adilson R. Prado, Jairo P. Oliveira, Rayssa H. A. Pereira, Marco C. C. Guimarães, Breno V. Nogueira, Eustáquio V. R. Castro, Luiz. C. P. Almeida, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Surface-Enhanced Raman Plasmon in Self-Assembled Sulfide-Coated Gold Nanoparticle Arrays.** Plasmonics, October 2015, Volume 10, Issue 5, pp 1097 - 1103;
- Adilson R. Prado, Jairo P. Oliveira, Bárbara A. Milaneze, Marco C. C. Guimarães, Breno V. Nogueira, Luiz. C. P. Almeida, Anselmo Frizera, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Synthesis of gold nanoparticles for application as biosensors in**

- engineering.** Second International Conference on Applications of Optics and Photonics, 2014, Aveiro. p. 92863T;
- Jairo P. Oliveira, Rayssa H. A. Pereira, Wanderson Keijok, M A. Cicilini, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães, Adilson R. Prado, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Ultrasensitive nanosensor based on gold nanoparticles to detect vascular endothelial growth factor (VEGF).** IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEEENANO), 2015, Rome, 2015, p. 1049;
 - Samara T. Leite, Rayssa H. A. Pereira, Jairo P. Oliveira, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Polarization effect on gold nanoparticles.** XIII Brazilian MRS Meeting - XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. Anais de resumos do XIII Encontro da SBPMat 2014. João Pessoa - PB: Brazilian MRS, 2014, v. 1, p. 1-2.
 - Danilo D. Souza, Adilson R. Prado, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Spectroscopic investigation of sulfur-based self-assembled gold nanoparticles arrays.** V Brazilian Materials Research Society Meeting, 2016, Campinas/SP, XV Brazilian MRS meeting, 2016.
 - Jairo P. Oliveira, Adilson R. Prado, Bárbara A. Milaneze, Wanderson Keijok, Dominik Lenz, Josimar Ribeiro, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães. **Gold nanoparticles synthesis to application as nano biosensors.** BMC Proceedings, v. 8, 2014, p. P249-P250.
 - Adilson R. Prado, Jairo P. Oliveira, Wanderson Keijok, Bárbara A. Milaneze, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes. **Comparison between the synthesis of gold nanoparticles with sodium citrate and sodium tetraborate.** BMC Proceedings, v. 8, 2014, p. P252-P253.
 - Wanderson Keijok, Bárbara A. Milaneze, Jairo P. Oliveira, Brunelli Peruch, Janine Bartochevis, Moisés R. N. Ribeiro, Maria J. Pontes, Breno V. Nogueira, Marco C. C. Guimarães. **Production and characterization of metal nanoparticles for chemical reduction in order to application in biological systems.** BMC Proceedings, v. 8, 2014, p. P263-P264.

Projeto FAPES Edital nº 06/2014, Universal Individual, que fomentou a compra do espectrofotômetro da Ocean Optics USB-2000.

1.8 Estrutura desta Tese

A estrutura desta tese é dada a seguir.

Capítulo 2 - *Fundamentos Teóricos* : Onde serão apresentadas as fundamentações teóricas para a melhor compreensão do dispositivo que foi construído nesse trabalho, para isso foram destacados a Ressonância de Plasmon Superficial e a Ressonância de Plasmon Superficial Localizada;

Capítulo 3 - *Metodologia* : Neste capítulo será apresentada a metodologia de síntese e caracterização das nanopartículas produzidas como elemento sensor. Também será apresentado de forma resumida a descrição das principais técnicas de caracterização usadas;

Capítulo 4 - *Nanopartículas de ouro e íons contendo enxofre* : Neste capítulo será apresentado os resultados obtidos na sínteses das nanopartículas de ouro e alguns indicadores que mostraram a viabilidade da construção do sensor de H_2S em fibra óptica;

Capítulo 5 - *Nanopartículas de ouro em fibra óptica* : Apresentam-se os métodos de produção do sensor em fibra óptica e suas características ópticas;

Capítulo 6 - *Deteção de H_2S* : Contém os resultados obtidos com o sistema detector desenvolvido, sendo ele usado na medição de H_2S em ambiente gasoso;

Capítulo 7 - *Conclusões e perspectivas deste trabalho.*

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Esse Capítulo tem como objetivo esclarecer o princípio físico que será explorado no detector em fibra capaz de medir H_2S , efeito esse, denominado Ressonância de Plasmon, que se manifesta sobre uma película fina de ouro e nanopartículas metálicas. Discutem-se também as características da ressonância de Plasmon em superfície, suas variações, aplicações e a utilização de polímeros na produção de sensores em fibra.

2.1 Ressonância de Plasmon de Superfície

O efeito de Ressonância de Plasmons de Superfície foi descoberto na década de 80, onde pesquisadores observaram que a propagação de luz poderia transferir energia entre dois meios materiais, isto é, um material não condutor e uma película metálica. Neste caso, o Plasmon seria um acúmulo momentâneo de energia sobre o material metálico, que surge na interface entre o materiais não condutor com o condutor. Esse acúmulo de energia se manifesta por uma onda evanescente que tende a se propagar sobre a superfície metálica até a sua total dissipação. A amplitude do campo associado a esta onda decai exponencialmente no metal, bem como no meio dielétrico. O efeito de ressonância de Plasmon de superfície ocorre pela excitação transversal de uma luz polarizada. Desse modo, quando o vetor de onda da luz de excitação é igual ao vetor de onda da superfície de Plasmon, chamada condição de ressonância, a luz de excitação transfere a sua energia para a onda de Plasmon de superfície. As condições de ressonância são largamente influenciadas pela constante dielétrica do meio dielétrico e da condutividade elétrica do material condutor [31, 46].

Diferentes estudos vêm sendo desenvolvidos visando explorar os efeitos observados da ressonância de Plasmon. O grande destaque do efeito plasmônico na construção de dispositivos optoeletrônicos é que, enquanto um circuito eletrônico utiliza a transmissão de sinais

elétricos, dispositivos de efeito plasmônico apresentam a capacidade de transmissão de energia no domínio óptico e elétrico. Portanto, trata-se de um efeito a ser destacado na busca da integração entre o domínio elétrico e óptico [46].

A Figura 2.1 adaptada de [31], mostra um experimento onde o efeito Plasmônico pode ser observado. Um filme metálico com espessura na ordem de nanômetros é aplicado sobre um dielétrico. Em seguida, uma luz polarizada é aplicada em ângulo específico sobre a película metálica, desse modo, possibilitando o surgimento de uma onda evanescente sobre o metal ao longo do filme depositado [31].

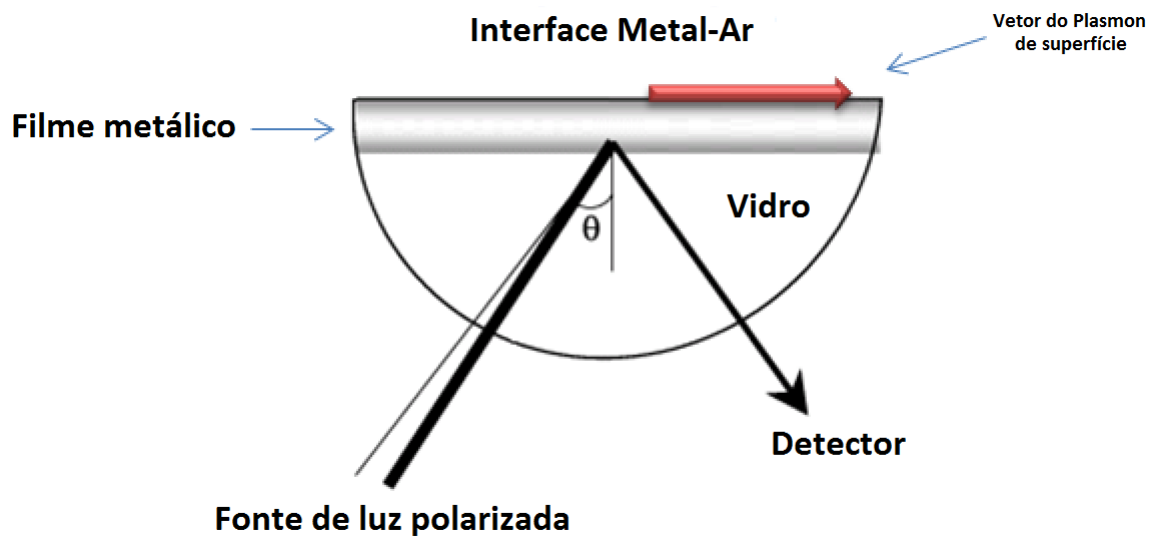


Figura 2.1: Ressonância de Plasmon de superfície sobre a interface metal-ar. Adaptado de [31].

A escolha do metal a ser usado nesse sistema é importante, pois deve haver disponibilidade de elétrons livres na superfície, para que esses possam absorver a energia proveniente da luz incidente. Por apresentarem essa característica normalmente é usado prata, cobre e ouro na construção dos dispositivos plasmônicos. A Figura 2.1, adaptada de [31], toma como base a configuração desenvolvida por Kretschmann, onde o dispositivo explora a reflexão interna total. Mesmo que a luz seja totalmente refletida internamente, uma parcela da radiação é convertida em onda evanescente sobre a película metálica [46, 47].

Nos últimos anos, houve grande avanço na construção de sensores baseados em propriedades ópticas, tendo como destaque os efeitos de elipsometria, espectroscopia (luminescência, fosforescência, fluorescência, Raman), interferometria e a ressonância plasmônica de superfície [46]. Como exemplo, é possível destacar a aplicação de cobertura polimérica, copolímeros, lipídica e outros [31, 46, 48]. A Figura 2.2, adaptada de [46, 48], ilustra de forma

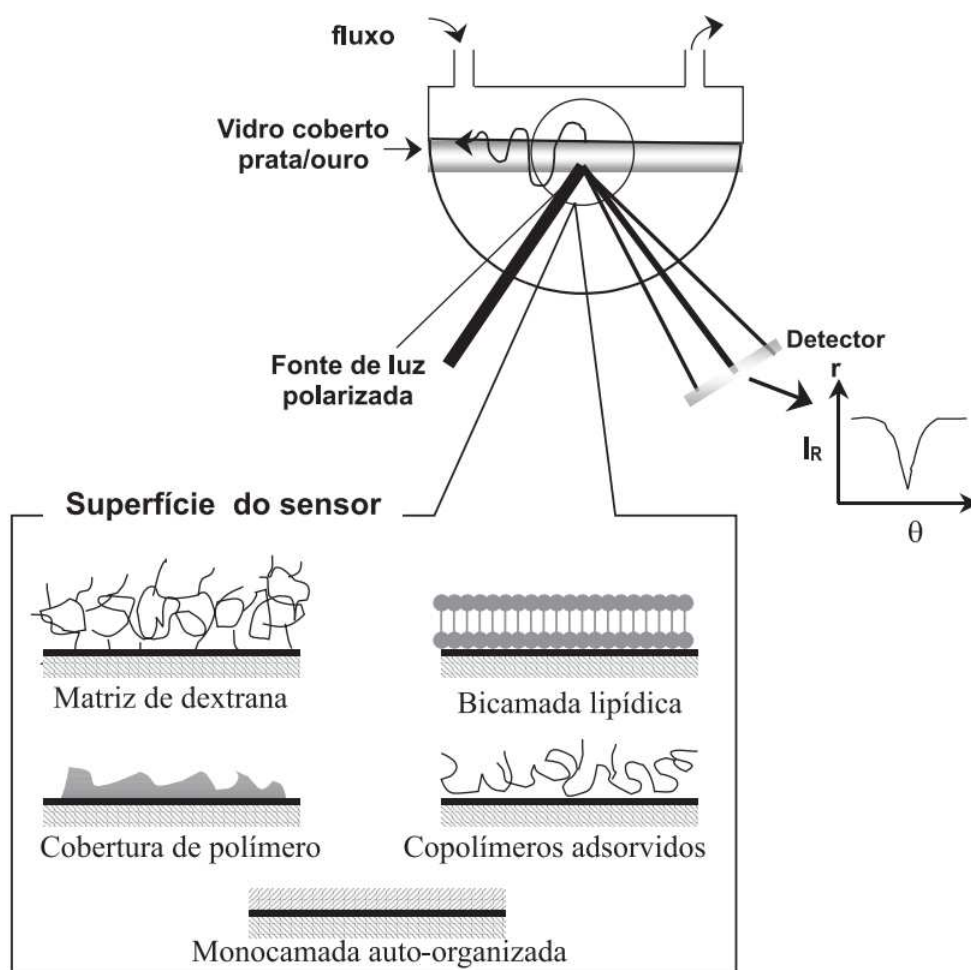


Figura 2.2: Ressonância de Plasmon de superfície com diferentes materiais para aumentar sua seletividade. Adaptada de [47,49].

esquemática, a utilização de uma película metálica capaz de manifestar o efeito de ressonância de Plasmon na detecção de materiais específicos. Para isso, sobre o metal deve-se depositar substâncias que elevem sua seletividade em relação a compostos de interesse.

Diferentes estudos mostraram a capacidade sensora da ressonância plasmônica em estudos sobre adsorção química, interação antígeno com anticorpo, interação proteína e ligantes, receptores bioquímicos, proteínas com DNA e RNA, além de outros materiais biológicos. Além disso, tal sistema tem a capacidade de detectar gases como CO_2 , CO e H_2S [31, 46, 48].

É interessante destacar que a mudança do índice de refração do ambiente onde o filme metálico está inserido causa uma variação no comprimento de onda para o qual o pico de absorção da luz é observado. Este fenômeno é extremamente sensível às mudanças nas características do meio externo [31, 32].

Desenvolver sistemas sensores miniaturizados e portáteis é um dos grandes desafios para

os pesquisadores que trabalham com efeitos plasmônicos em nanotecnologia, por esse motivo o efeito de ressonância plasmônica já vem sendo explorado sobre fibras ópticas. O sensor baseado em ressonância plasmônica em fibra óptica é produzido removendo-se o revestimento (casca) da fibra óptica, de modo a expor o núcleo da fibra, e recobrindo-o com uma camada fina metálica. Com isso, o surgimento da onda evanescente manifesta-se na interface metal-dielétrico. A Figura 2.3, adaptada de [46, 48], ilustra de forma esquemática o dispositivo sensor comentado anteriormente.

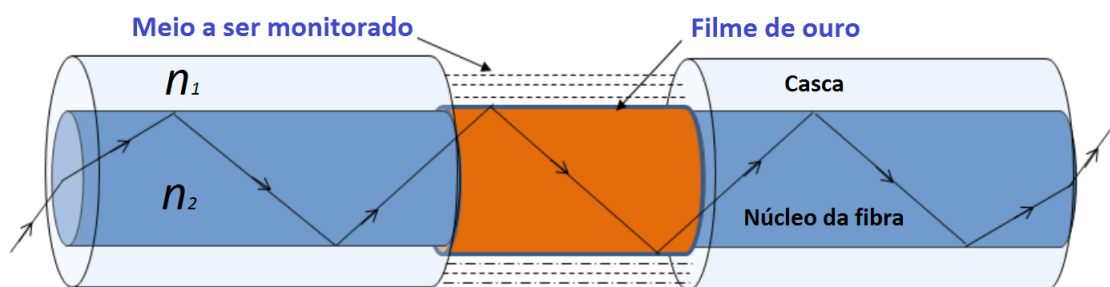


Figura 2.3: Ressonância de Plasmon de superfície em uma fibra óptica.

Discute-se, a seguir, o efeito plasmônico em nanopartículas de ouro, onde tal fenômeno é uma extensão da ressonância plasmônica já discutida. Uma das grandes vantagens dessas nanoestruturas está na síntese, que de uns anos para cá vem evoluindo e se tornando cada vez mais simples para implementação em laboratório com poucos recursos tecnológicos. Outras técnicas, como por exemplo, as que exigem aplicações de filme fino de ouro sobre uma superfície de sílica, envolvem várias etapas de manipulação de amostras e, em muitos casos, exigem equipamentos de elevado custo.

2.2 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada

O estudo sobre nanopartículas metálicas, mais precisamente as de ouro, é datado de 1857 onde Faraday relatou os efeitos colorimétricos dos coloides de ouro [49]. Historicamente, este é considerado o primeiro trabalho que mencionou essas nanoestruturas, sendo citado em vários outros estudos desde então. Isto motivou o estudo e desenvolvimento de diferentes técnicas de controle de tamanho e forma dessas nanoestruturas. A busca pela variedade de forma e tamanho das nanopartículas se deve à sua característica de interação com a luz na região do visível. Outro tema de estudo que vem se destacando consiste na obtenção de metodologias de síntese cada vez mais simples, de baixo custo e com alta reprodutibilidade.

O efeito da Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada ocorre, exclusivamente, em nanopartículas, ou melhor, em nanoestruturas e tem sua fundamentação na oscilação

dos elétrons livres sobre a estrutura metálica das nanoestruturas, como ilustrado na Figura 2.4, adaptada de [50]. Portanto, trata-se de um efeito semelhante ao observado no efeito SPR, tendo como principal diferença ser localizado sobre cada nanoestrutura presente no coloide. Vários pesquisadores vêm estudando essas estruturas e suas características, estando elas isoladas ou aglomeradas, já que tais condições alteram de forma significativa seu comportamento de absorção e de fluorescência. Da mesma maneira que o efeito da ressonância sobre um filme fino pode ser afetado por um material aderido em sua superfície, ou como a mudança de índice de refração do meio, as nanopartículas de ouro também podem sofrer esse tipo de influência. No entanto, o efeito de LSPR não depende do ângulo de incidência da luz e é independente da sua polarização [31].

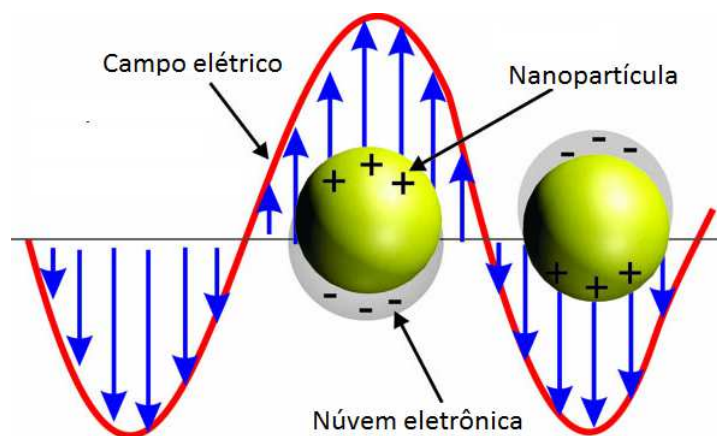


Figura 2.4: Esquema da Ressonância de Plasmon de superfície Localizada.

Há na literatura estudos sobre elementos sensores baseados em LSPR, que detectam monóxido e dióxido de carbono, pH, sacarose, concentração de cloreto de sódio em água, acetona, umidade, DNA, metanol, proteínas, enzimas e outras substâncias. Os parâmetros que diferenciam a detecção em cada uma dessas substâncias estão relacionados como a geometria da sonda, o comprimento de onda de excitação metálica, ângulo de incidência e o tipo de nanopartícula utilizada. Esses são exemplos de algumas das possíveis características operacionais que podem ser exploradas nesse projeto [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58].

É interessante ressaltar que as nanopartículas relacionadas aos fenômenos a serem estudados nesse trabalho podem ser feitas com os metais ouro, prata, cobre ou suas associações, havendo entre eles forte diferença com relação à resposta óptica gerada pela excitação de Plasmons. Como essas oscilações induzem correntes elétricas nesses metais é de se esperar respostas diferentes no ouro, na prata ou no cobre. Outros fatores que influenciam na ressonância do metal: tamanho das nanopartículas, natureza do material dielétrico, maneira como a associação do metal e material dielétrico foi feito e o meio onde o dispositivo está sendo

estudado. Mudanças no meio promovem significativas alterações na ressonância dessas estruturas [32].

Outro fenômeno similar aos comentados anteriormente é a Polarização por Plasmon de Superfície ou SPP. O SPP ocorre devido ao acoplamento do modo de propagação da onda eletromagnética e de cargas livres sobre uma superfície metálica, formando assim dipolos nas duas superfícies de contato. Um dos principais interesses neste fenômeno é sua utilização em circuitos integrados [34].

2.2.1 Nanopartículas metálicas

Em 1908, Mie apresentou uma evolução do entendimento das nanopartículas metálicas, onde conseguiu resolver de forma satisfatória o modelo matemático de Maxwell aplicado a uma esfera condutora. Em seus cálculos foram utilizados como condições hipotéticas, uma onda eletromagnética polarizada, um plano de incidência que deveria conter uma esfera condutora e homogênea, estando o sistema contido em um meio dielétrico real uniformemente distribuído. Deve-se destacar que por se tratar de uma esfera condutora, apresentando uma constante dielétrica e um índice de refração complexos. Para a resolução correta do modelo de Mie é necessário considerar três efeitos independentes, sendo eles o efeito de absorção (σ_{abs}), espalhamento (σ_{esp}) e extinção (σ_{ext}). O efeito de extinção do sinal incidente consiste na soma entre os efeitos de absorção e espalhamento. O comportamento do campo sobre a esfera induz o surgimento de diferentes dipolos, que no modelo matemático assume o valor de L (dipolar = 1 e quadripolar = 2) [59, 60].

$$\sigma_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) R_e(a_L + b_L)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2}{x^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp}$$

Em que x é dado pela expressão $2\pi n_m R / \lambda$, onde n_m é o índice de refração do meio, R é o raio da esfera e λ é o comprimento de onda incidente. Os valores de a_L e b_L representam os coeficientes de Mie e L a ordem do multipolo da esfera. Os coeficientes de Mie são determinados pela função de Riccati-Bessel, que considera o tamanho da esfera e o comportamento dielétrico do meio, cujas relações e deduções relacionadas à função de Riccati-Bessel são

dadas em [61]. A Figura 2.5, retirada de [62], mostra uma representação por simulação numérica da magnitude e polarização de campo de uma onda plana se propagando sobre uma nanopartícula. O espalhamento óptico (i.e., excitação e irradiação) de uma nanopartícula isolada desenvolvido por Mie é observado a partir dos vetores de campo.

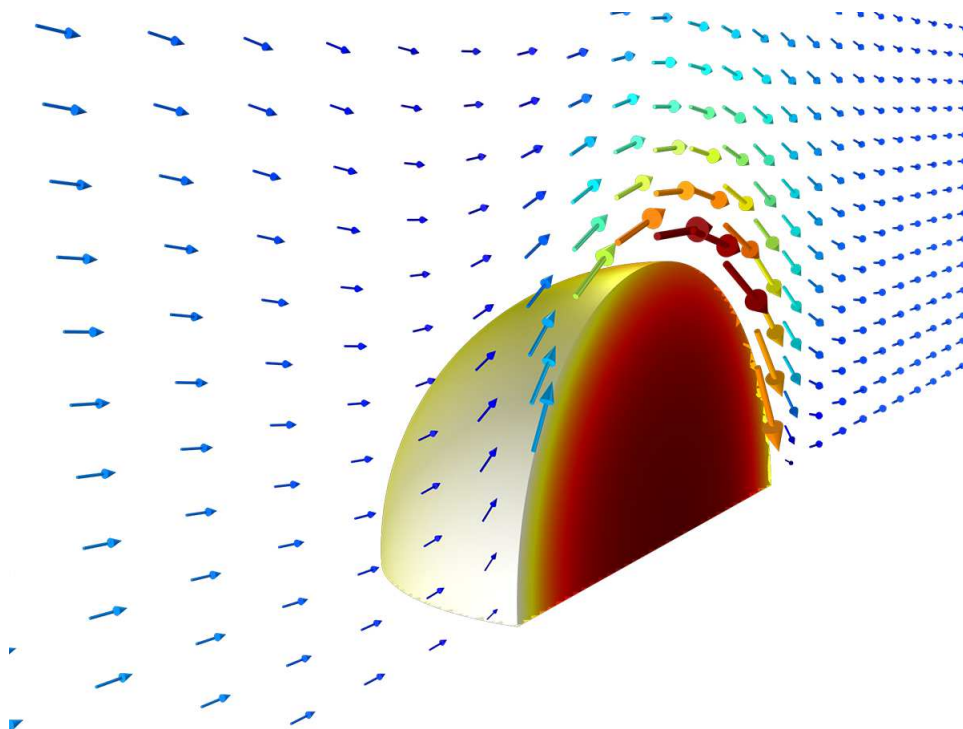


Figura 2.5: Teoria de Mie em uma nanopartícula metálica interagindo com a onda plana [63].

As nanopartículas de metais nobres têm grande aplicação em vários domínios como tecnologia de sensores, aparelhos ópticos, catálise, marcadores biológicos e sistemas de transporte de drogas [63].

A absorção ocorre durante a propagação se a frequência do feixe da luz estiver em ressonância com as frequências de transição dos átomos, ou moléculas no meio [64]. Para o caso das nanopartículas metálicas esféricas, quando irradiadas por luz, ocorre oscilação coletiva de elétrons livres na superfície da partícula, absorvendo parte da luz visível. [60]. De um modo geral, três metais apresentam ressonâncias de plasmon no espectro visível, sendo eles o ouro, o cobre e a prata, tendo a prata a maior eficiência na excitação do plasmon. Assim, uma nanopartícula de prata interage com a luz mais eficientemente do que uma partícula do mesmo tamanho constituída por qualquer cromóforo orgânico ou inorgânico [65]. Como as nanopartículas de prata têm uma maior propensão para desenvolver corrosão oxidativa e agregação em soluções eletrolíticas, o seu uso é mais limitado, especialmente em aplicações biológicas. A corrosão oxidativa e a agregação podem ser atenuadas ou até eliminadas

através da adição de uma camada protetora, como ligantes orgânicos ou inorgânicos, que permitem uma maior estabilidade das nanopartículas de prata em solução, independentemente do pH [66].

As ressonâncias plasmônicas do ouro, metal nobre usado neste trabalho devido sua grande capacidade de interação com enxofre, sofre desvio no comprimento de onda em relação ao espectro do visível, devido ao tamanho, forma e ao meio dielétrico circundante. Este efeito é observado na região do visível e torna o processo de estimulação e obtenção dos dados mais simples de ser realizado.

Na Teoria de Mie considera-se que as partículas esféricas estão isoladas entre si, o que na prática pode ser garantido pelo uso de agentes estabilizantes que dificultam sua agregação. Entretanto, sob variações químicas do meio, o fenômeno da agregação em nanopartículas pode ser observado. Nessa situação é facilmente detectada a alteração na mudança da cor do coloide. Para o ouro, geralmente, é observado a mudança de coloração. Tal efeito ocorre devido ao surgimento de novos modos de absorção entre as nanoestruturas, alterando a resposta do meio em relação à curva de absorção por comprimento de onda [67].

Realizar um processo de síntese reprodutível e controlado de nanopartículas metálicas é de grande importância. Com esta preocupação diversos estudos foram desenvolvidos visando estabelecer rotas sintéticas ideais para diferentes características desejadas na nanopartícula resultante. Nos dias atuais os principais métodos utilizados para a estabilização de nanopartículas em um coloide líquido incluem polímeros solúveis em água, sais de amônio quaternário, surfactantes ou polioxoânions. Extratos de origem vegetal estão também sendo utilizados devido à grande concentração de compostos fenólicos presentes em sua composição [60, 67].

2.3 Uso de polímeros na construção de sensores

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores denominada monômeros. Monômeros são moléculas que apresentam baixa massa molecular e são pontos de atividade química capazes de proporcionar a formação de uma estrutura maior via uma reação de polimerização.

A sensibilidade dos dispositivos formados por polímeros orgânicos pode ser ampliada quando estes usam nanopartículas metálicas. Tais interações podem afetar a natureza elétrica do polímero e da nanoestrutura devido sua distribuição de carga no processo de coordenação das nanopartículas. Essa junção de possibilidades e efeitos pode levar ao desenvolvimento de novos sistemas sensores com diferentes seletividades e capacidade de detecção. A Figura

2.6 adaptada de [62] apresenta o resultado de uma simulação que mostra a interação de uma nanoestrutura aderida sobre uma matriz polimérica. Essa interação é muitas vezes complicada a ser realizar na prática devido à flexibilidade do polímero, fato que pode promover a imersão da nanoestrutura no polímero [33].

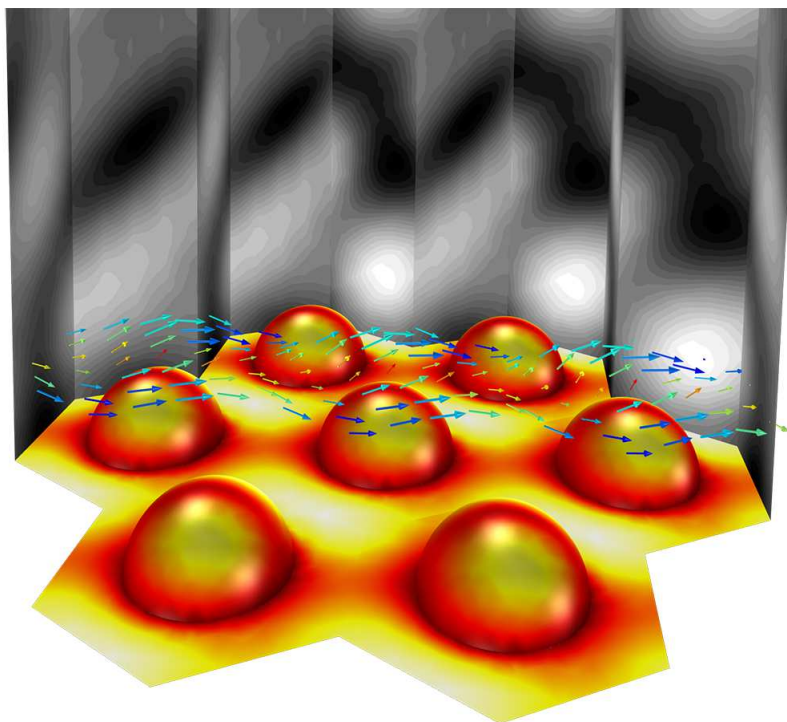


Figura 2.6: Polímero aderindo nanopartículas sobre uma superfície.

Outro parâmetro fundamental a ser considerado na sensibilidade dos dispositivos é a porosidade da matriz hospedeira, sendo esse um problema contornado quando se utiliza um polímero como agente de aderência. Como destaque, há o álcool polivinílico, polímero com excelentes propriedades mecânica e flexibilidade, que foi utilizado em diferentes estudos com essa finalidade [20, 33].

Capítulo 3

Metodologia

Neste estudo foi selecionado um método de síntese de nanopartículas de ouro de forma a obter nanoestruturas com diâmetros aplicáveis à construção de detectores em fibra óptica. Para isto foi realizado levantamento bibliográfico de forma a encontrar um método simples e eficiente. Como resultado dessa busca o método de síntese utilizando sal de citrato de sódio foi destacado e selecionado como rota de produção das nanopartícula de ouro. Apresenta-se, a seguir, o método de síntese considerado e as técnicas de caracterização realizadas neste trabalho.

3.1 Método de síntese de nanopartículas de ouro

Nesse trabalho foi utilizado o método de Turkevich para síntese das nanopartículas, devido sua simplicidade e alto rendimento [68]. Com esse método é possível obter amostras com alta concentração de nanopartículas. A concentração e diâmetro médio são igualmente características importantes dessas nanoestruturas, sendo o tempo e a quantidade de agente redutor, os principais parâmetros que impõem variabilidade na concentração e no tamanho a ser obtido [36, 68]. O agente redutor usado além de promover a redução do ouro e aglomeração dos átomos de ouro, apresentam a característica de estabilizar as nanopartículas na amostra para que o processo de crescimento seja consolidado. É de grande interesse ter o controle de crescimento dessas nanoestruturas, pois o comprimento de onda de absorção na ressonância de Plasmon está diretamente ligada ao diâmetro médio das nanopartículas contidas no coloide. Para verificar essa variabilidade de diâmetros obtidos nas amostras dependendo das condições de síntese, seis rotas de produção de nanopartícula foram realizadas onde foram alteradas a quantidade de citrato de sódio no meio e o tempo de reação. Desse

modo foi possível estabelecer a amostra que melhor se adapta à finalidade de nosso estudo, isto é, à obtenção do detector de H_2S

O ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4.nH_2O$, Merck) foi usado como precursor das nanopartículas de ouro e o di-hidrato de citrato trissódico ($Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$, Merk) como agente de redução. Todas as vidrarias e equipamentos foram higienizados com uma solução de água régia ($HCl : HNO_3 = 3:1$) e lavadas com água deionizada. Para preparar as nanopartículas pelo método de redução com citrato, o citrato trissódico foi adicionado à solução precursora de ouro a $65^\circ C$. A solução foi misturada na mesma temperatura até ocorrer a mudança de coloração para o vermelho. Em seguida, a solução foi mantida em ebulição durante o tempo determinado, que nesse trabalho foram 5, 10 e 15 minutos. A concentração do precursor de ouro ($HAuCl_4$) foi mantida em $2,5 \times 10^{-4} M$ e do agente redutor ($Na_3C_6H_5O_7$) igual a $4,0 \times 10^{-2} M$, utilizando volumes diferentes para verificar a influência do citrato no coloide final.

O agente redutor empregado apresenta duas funções importantes na produção das nanopartículas de ouro, a primeira consiste na redução do ouro e a segunda no processo de estabilização nas nanopartículas formadas. O efeito de formação de núcleos e crescimentos das nanopartículas são processos independentes e diretamente ligados às características de concentração e morfológica das nanoestruturas no coloide. Como exemplo dessa influencia, outros estudos já foram realizados demonstrando as diferentes possibilidades de formas de nanoestruturas obtidas dependendo da metodologia, do agente redutor e do solvente usado [67, 69, 70]. Neste trabalho foi variado apenas a concentração do citrato, pois para as condições usadas neste trabalho tal variável apresenta a maior capacidade de influenciar o tamanho final das nanopartículas a serem obtidas. É interessante reafirmar que existem outros agentes químicos capazes de promover a produção de nanopartículas de ouro, assim como também outras rotas sintéticas eficientes. Porém, a rota de síntese por citrato foi utilizada devido sua simplicidade e por apresentar alta concentração de nanopartículas.

3.2 Métodos de caracterização de nanopartículas de ouro

Discute-se, a seguir, as principais técnicas de caracterização usadas neste trabalho. Os resultados obtidos com as diferentes técnicas e caracterizações realizadas possibilitou verificar a capacidade das nanopartículas na detecção de H_2S . Além disso, houve a necessidade de apresentar com maior detalhes as principais técnicas usadas nesse estudo, já que algumas técnicas não são tipicamente usadas em engenharia elétrica e umas das finalidades deste estudo é deixar de forma documental conhecimentos que possam auxiliar o desenvolvimento de trabalhos futuros nessa linha de pesquisa.

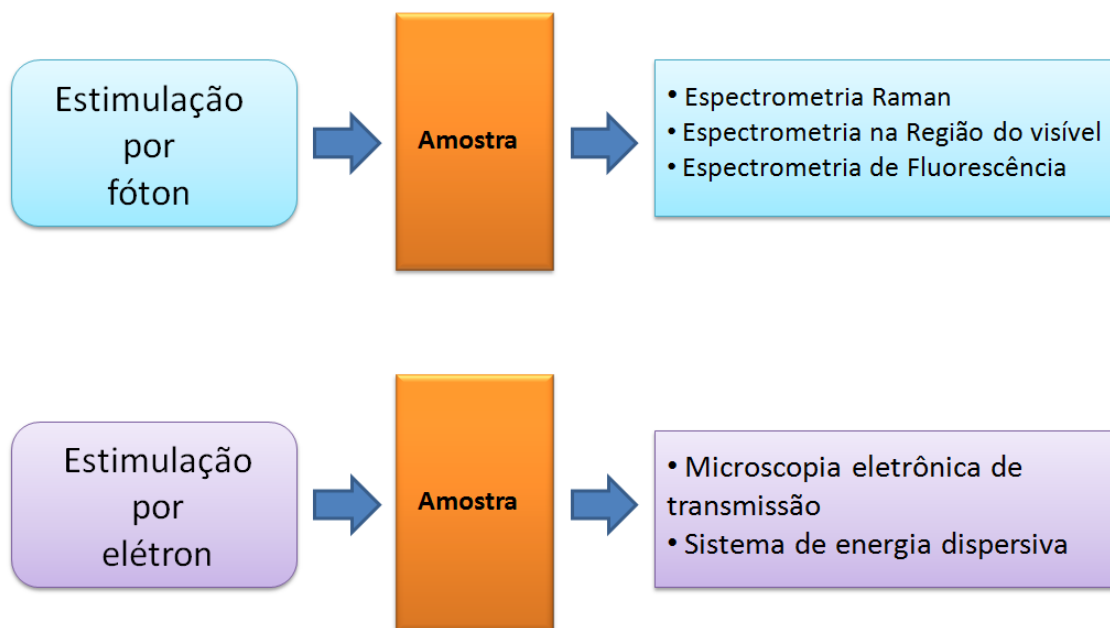


Figura 3.1: Diagrama que mostra de forma resumida a característica espectral de cada técnica óptica usada.

Deve-se destacar que a caracterização das nanopartículas de ouro foi realizada por espectrometria na região do visível utilizando-se uma cubeta de quartzo no equipamento da FEMTO, modelo FEMTO 800 XI, que faz a varredura do espectro da região do ultra-violeta ao início do infravermelho (190 a 1100 nm). A espectrometria Raman e a microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas na Microscópio Confocal ALPHA 300R com laser de estimulação nos comprimentos de ondas de 532 nm e 633 nm. A espectrometria de fluorescência foi realizada no Fluorímetro LS 55 da Perkin-Elmer. A microscopia eletrônica de transmissão e a detecção da energia dispersiva no equipamento de microscopia de varredura eletrônica foram realizadas nos equipamentos da JEOL modelo JEM1400 e da ZEISS, modelo EVO/MA10, respectivamente.

Basicamente neste trabalho foram utilizadas duas formas de estimulação por elétrons. As técnicas de análises foram estabelecidas após definir a forma de estimulação. Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama agrupando as formas de estímulos e as técnicas correspondentes. Cada técnica usada teve como objetivo demonstrar as características física e/ou química das nanopartículas isoladas e combinadas com compostos químicos específicos. A Figura 3.1 agrupa as técnicas de estimulação por fóton e por elétron usadas neste trabalho.

Como este trabalho tem um carácter multidisciplinar foi montado um diagrama que combina diferentes regiões do espectro eletromagnético de modo a melhorar o entendimento dos dados obtidos por diferentes técnicas. As principais dificuldades em relacionar as diferentes técnicas e as características correspondentes estão nas unidades de medição. Por esse motivo

se fez necessário a apresentação de uma diagrama onde é possível relacionar as principais técnicas usadas e suas unidades de medida. A Figura 3.2 apresenta este diagrama e mostra os comprimentos de onda variando de 400 nm a 100 micrômetros.

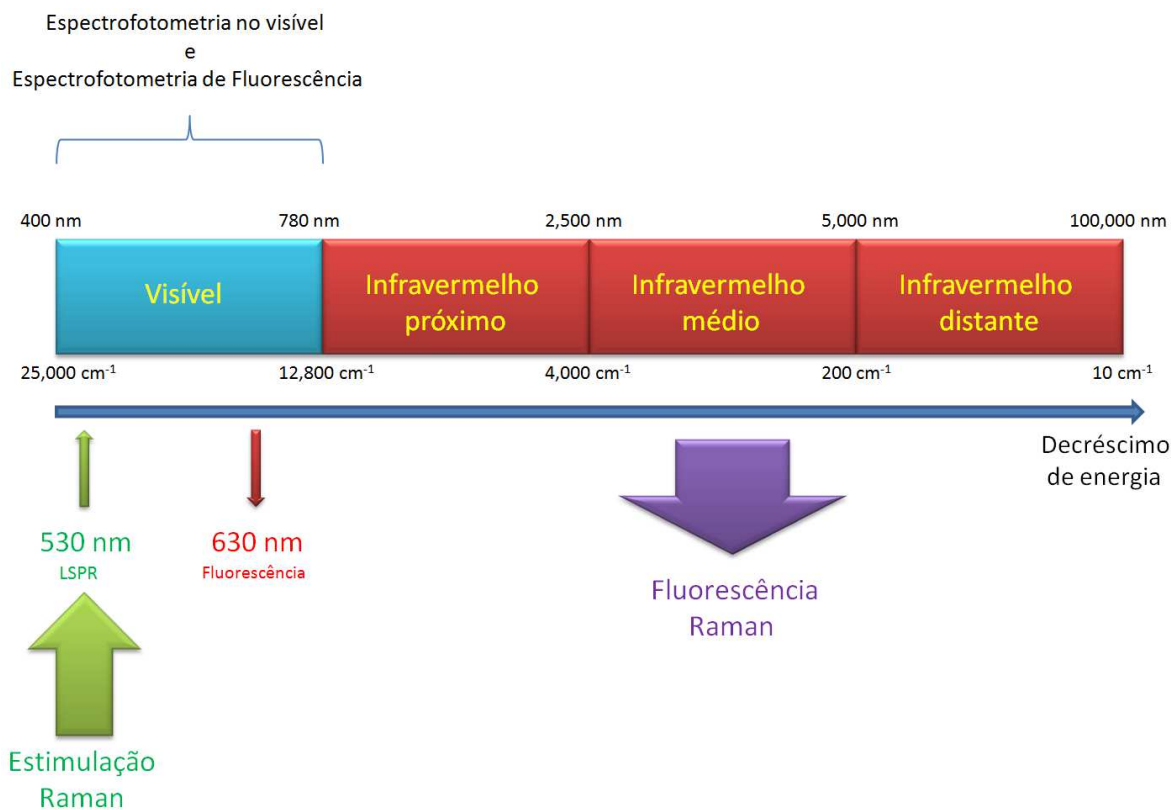


Figura 3.2: Diagrama que mostra de forma resumida a característica espectral de cada técnica óptica usada.

3.2.1 Espectrofotometria na região do visível

A espectrofotometria na região do visível pode ser considerada como a técnica analítica mais simples usada neste trabalho, entretanto os resultados obtidos com essa técnica não são menos importantes. Muito pelo contrário, com os dados de absorção na região do visível é possível verificar a região de maior absorção das nanopartículas sintetizadas, fato que ajuda a determinar o tamanho médio das nanoestruturas e estimar a ocorrência do efeito de aglutinação que pode acontecer no coloide [71].

Essa técnica tem grande importância no processo de identificação dos grupos funcionais em diferentes compostos e normalmente a região do espectro que delimita sua faixa de operação varia de 400 a 800 nm, onde há energia na magnitude de diferentes estados eletrônicos de moléculas e íons metálicos. Portanto, de 400 a 800 nm a energia incidente na amostra

consegue promover internamente na matéria alguns elétrons, gerando assim um espectro de absorção característico para cada substâncias. Entretanto, esta não é em uma técnica com grande seletividade para determinar grupos funcionais de determinadas substâncias químicas. Para isso, outras técnicas mais específicas devem ser usadas, como a espectrometria na região do infravermelho. Deve-se ressaltar que, mesmo não sendo uma técnica com grande seletividade para especificar os elétrons envolvidos nas oscilações, é uma técnica fundamental para verificar o processo que envolve os elétrons presentes no efeito de ressonância de plasmon de superfície localizada. A utilização de uma técnica de caracterização como a espectrofotometria no visível e infravermelho próximo, amplamente utilizada, reduz de forma significativa o custo operacional do detector a ser desenvolvido neste trabalho. Os níveis de potência de absorção da luz pela amostra é descrito matematicamente pela lei de Beer-Lambert, que mostra uma relação entre a intensidade da luz de entrada e de saída na amostra, considerando o caminho óptico percorrido na amostra [72].

Modelo matemático a lei de Beer-Lambert:

$$A = \alpha.L.c,$$

onde:

A é a absorbância (ou absorvância), unidade adimensional;

α é a absortividade molar da substância, $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ como unidade ;

L é a distância que a luz atravessa pelo corpo (caminho óptico), cm como unidade;

c é a concentração de substância absorvente no meio, $mol.L^{-1}$ como unidade.

A medição foi realizada utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, tendo como modelo matemático a lei de Beer-Lambert. A relação de potência depende do caminho óptico, da concentração das nanopartículas no meio e de sua absortividade molar. Todas as varreduras foram realizadas de 400 a 800 nm, com passo de 1,0 nm por ponto de medição. Portanto, esse experimento permitiu determinar a energia específica que consegue promover a ressonância de Plasmon sobre as nanopartículas de ouro, além de também mostrar o efeito de aglutinação no coloide, conforme resultado apresentado na Figura 4.6, Capítulo 4, Seção 4.3. A caracterização por espectrofotometria é fundamental para o entendimento dos demais tópicos nos capítulos subsequentes, pois a nanopartícula absorve uma energia específica na região do visível e reemite um valor de energia em maior comprimento de onda. Como o detector aqui explorado tem a natureza colorimétrica, o mesmo deve fazer uso da absorção ou fluorescência das nanopartículas em seu funcionamento.

Outra característica importante a ser observada com esta técnica é o formato das nanoestruturas no coloide, já que a capacidade de absorção e consequente fluorescência dependem dos diferentes eixos de oscilações dos elétrons que essas estruturas podem apresentar [73]. Como exemplo, é possível destacar os nanobastões, que tendem a apresentar duas orientações de ressonância devido sua dimensão. Portanto, com esse processo de medição é possível observar os modos de absorção, sendo assim uma importante ferramenta de investigação utilizada neste trabalho.

3.2.2 Espectrofotometria de fluorescência

Pode-se entender a fluorescência em uma substância como a capacidade de emitir luz quando esta é exposta à radiação eletromagnética. A energia absorvida neste processo é maior que o valor da energia liberada. Isto se deve às perdas que ocorrem no processo de decaimento do elétron ao nível fundamental, após receber a radiação eletromagnética ou luz incidente na amostra. O fenômeno da fluorescência é também conhecido como luminescência, ou fotoluminescência, que além da fluorescência corresponde também ao efeito de fosforescência. A fosforescência consiste no efeito de decaimento dos elétrons para seu estado fundamental em menor velocidade em relação ao efeito da fluorescência, gerando assim uma emissão de fótons mais lenta [74].

A utilização do efeito de fluorescência das nanopartículas foi fundamental para o desenvolvimento desse trabalho, visto que os elétrons livres que participam da ressonância de Plasmon são os principais responsáveis pela manifestação desse efeito. Elétrons esses que serão afetados no processo de interação nanopartícula e H_2S .

A configuração do equipamento usado no processo de medição da fluorescência apresenta características semelhantes ao espectrofotômetro na região do visível, sendo sua principal diferença a posição da fonte de excitação e do detector óptico. Na espectrofotometria que opera com base na lei de Beer-Lambert a fonte e o detector óptico ficam alinhados, já a configuração do equipamento de fluorescência a fonte e o detector ficam desalinhados, mais precisamente 90° um do outro. Essa configuração se dá devido a possibilidade do sinal da fonte afetar a detecção do detector óptico, fato não observado quando é usado a configuração a 90° [74]. A Figura 3.3 ilustra as configurações comentadas.

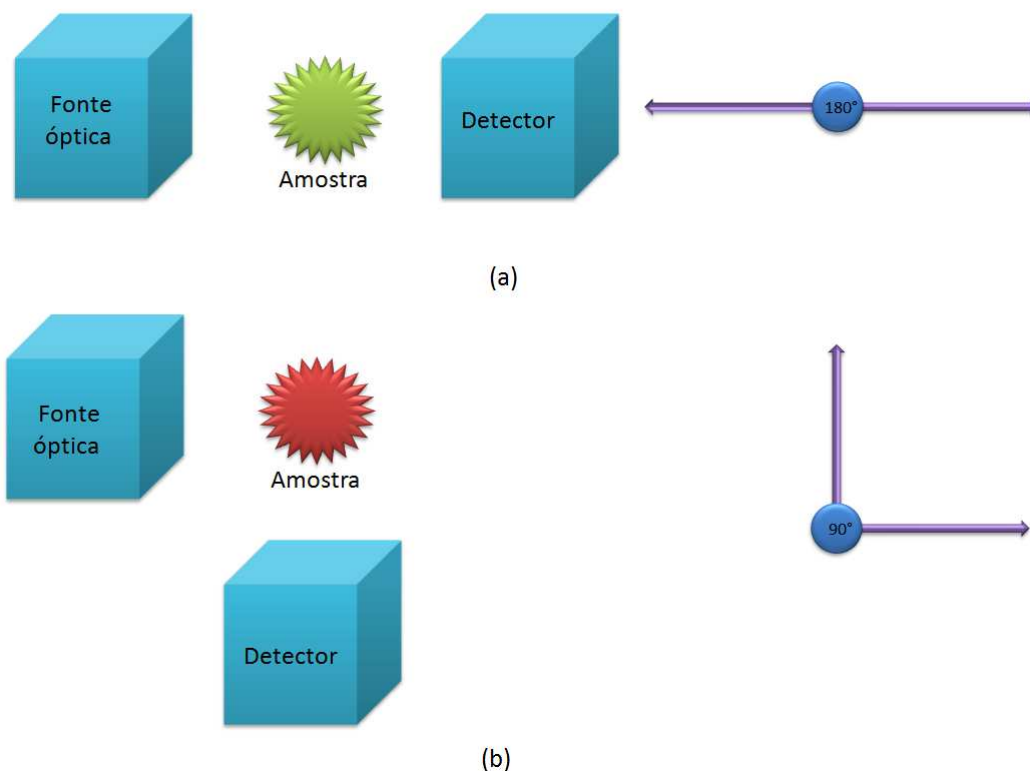


Figura 3.3: Esquema que ilustra a configuração do equipamento de espectrofotometria. (a) para medidas regidas pela lei de Beer-Lambert e (b) para medidas de fluorescência.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Este efeito foi primeiro observado por Sir Chandrasakara Raman e publicado em 1928 [75]. A espectroscopia Raman utiliza um laser como fonte de luz monocromática que incide sobre a amostra e gera luz espalhada, que são de dois tipos: espalhamento elástico e inelástico. No caso da luz gerada por espalhamento elástico a frequência (ou energia) é a mesma da luz incidente, enquanto para a luz gerada por espalhamento inelástico a frequência é diferente da luz incidente. A fração de luz gerada pelo espalhamento inelástico é justamente a que resulta do efeito Raman e permite obter informação do estado vibracional das substâncias presentes na amostra em estudo. A Figura 3.4 ilustra a espectroscopia Raman.

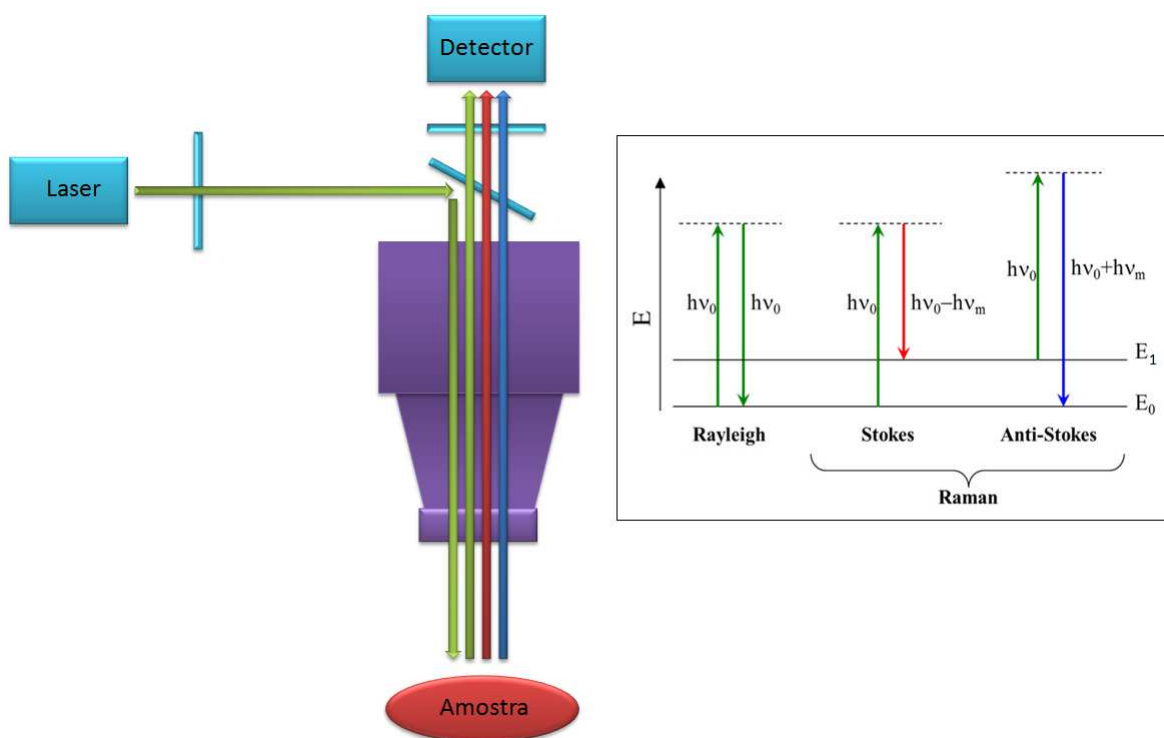


Figura 3.4: Na espectroscopia Raman é utilizado um microscópio com objetivo de focar o laser sobre a superfície da amostra para coletar a radiação que é direcionada ao detector.

A diferença entre a frequência da energia incidente e espalhada está relacionada aos estados vibracionais dos átomos presentes no material, sendo observados valores de energia inferiores e superiores ao incidente. A emissão de energia em valores superiores ao incidente é denominado Anti-Stokes e a emissão para menores valores é denominada Stokes. A grande potencialidade dessa técnica está no enorme conjunto de informações possíveis de serem extraídas, sem condicionamento específico. Além de apresentar baixas restrições para as amostras, não ser invasivo e destrutível. Essas vantagens permitem que a espectroscopia Raman seja aplicada com sucesso para a análise em grande variedade de materiais e sistemas [76].

O efeito Raman amplificado, usa a ressonância eletrônica de um material para amplificar o efeito Raman na amostra de interesse. Aumentando a sua faixa de aplicabilidade, pois amostras com baixo espalhamento Raman podem se estudadas com esse efeito. Assim o efeito Plasmônico apresenta grande potencial e vem sendo utilizado em diferentes estudos, já que nanoestruturas metálicas apresentam a capacidade de amplificar o campo elétrico de maneira localizada, pontos que possibilitam a elevação da energia de excitação para a manifestação do efeito Raman [76].

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. O MEV equipado com detectores de energia dispersiva de raios-x, do inglês "Energy Dispersive x-ray Spectrometer- EDS são de grande importância na determinação da composição química de minerais. Com essa ferramenta é possível determinar a composição química de um material de forma pontual e específica. Por esse motivo foi utilizando neste trabalho, já que desejava-se confirmar a composição química das nanopartículas sintetizadas. E também era necessário verificar a presença de elementos indesejáveis e possíveis impurezas.

Diferente dos microscópios ópticos que usam feixe de luz em sua operação, o MEV emprega uma fonte de elétrons de alta energia que ao incidir em um objeto metalizado tende a espalhar energia em diferentes ângulos. Essa energia capturada e processada, gera as imagens resultantes dessa técnica. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, já que no monitor do equipamento é visualizado apenas a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz dos microscópios ópticos. Nesse estudo o MEV em si não foi explorado, sendo apenas explorado os dados obtidos pelo módulo que verifica a energia dispersiva gerada pelo choque dos elétrons na amostra analisada.

Os elétrons emitidos são gerados a partir de um cátodo, que consiste em um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio e acelerados até um ânodo. O tungstênio é tipicamente usado pelo seu alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor, fatos que facilitam o aquecimento para a emissão de elétrons. Os elétrons gerados são focalizados por uma ou duas lentes condensadoras, e este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. Como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra é possível observar a emissão de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-x, radiação eletromagnética na região do infravermelho/visível/ultravioleta, além de fônons e aquecimento da amostra [77].

3.2.5 Microscopia de transmissão eletrônica

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) é um microscópio no qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra fina. Tal feixe de elétrons tende a interagir com a amostra enquanto a atravessa. A técnica de medida utilizando MET apresenta características semelhantes ao MEV, porém no MET os elétrons atravessam a amostra, o que exige que a espessura da amostra seja na ordem de alguns micrômetros. A interação dos

elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focalizada, sendo possível sua visualização em uma tela fluorescente ou por um dispositivo de carga acoplada (conhecido pela sigla CCD, do inglês *charge coupled device*). Como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra também é possível observar a emissão de raios-x, sistema não utilizado neste trabalho.

O MET apresenta a capacidade de exibir imagens a uma resolução maior em comparação com os microscópios ópticos e essa característica permite ao usuário examinar detalhadamente estruturas em níveis atômicos. O MET é uma ferramenta importante em diferentes campos de pesquisa, tanto em física, química, biologia e nanotecnologia. Neste trabalho o MET foi usado para verificar o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas e o processo de aglutinação que influencia o processo de detecção dos compostos de enxofre.

3.2.6 Microscopia de força atômica

O princípio básico da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) consiste em medir as interações entre uma ponta de prova e a superfície da amostra. Esta interação é interpretada por alguns autores como uma forma de acessar informações em nível atômico [78, 79]. Além da técnica de Microscopia de Força Atômica, existem outras técnicas que foram desenvolvidas com princípios semelhantes, sendo conhecidas como microscopia de força magnética (MFM), microscopia de força de fricção (FFM) e microscopia de força eletrostática (EFM). Há, atualmente, uma tendência em desenvolver métodos de análise combinada, sendo assim possível descrever com maior detalhes as características atômicas de uma dada amostra [80, 81, 82].

Com uma ponta de prova fixa em um suporte, sendo ela o principal elemento de detecção da interação, um sistema mecânico consegue perceber os efeitos atrativos e repulsivos entre a ponta do equipamento e a superfície da amostra. De um modo geral as interações são predominantemente atrativas, porém em situação onde é reduzido de forma considerável a distância o efeito passa a ser repulsivo. Esses ajustes são calibrados pelo equipamento e, dependendo da substância a ser analisada, determina se a ponta de prova do equipamento deve ser capaz de realizar ou não o contato direto com a mesma.

A força gerada devido o efeito de aproximação promove diversas deflexões na ponta de prova. A ponta de prova é fixada a uma cristal piezelétrico que vibra em frequência específica imposta pelo laser usado. Sobre a ponta há uma superfície espelhada onde o laser incide e o retorno do sinal luminoso é captado por um fotodetector. O processo de varredura da amostra é realizado por uma mesa que se movimenta no plano xy. Portanto, a ponta de prova fixa

capta as oscilações capturadas na mesa em movimento no plano xy. A Figura 5.1 ilustra um esquema do sistema AFM descrito, contendo as diferentes partes do equipamento.

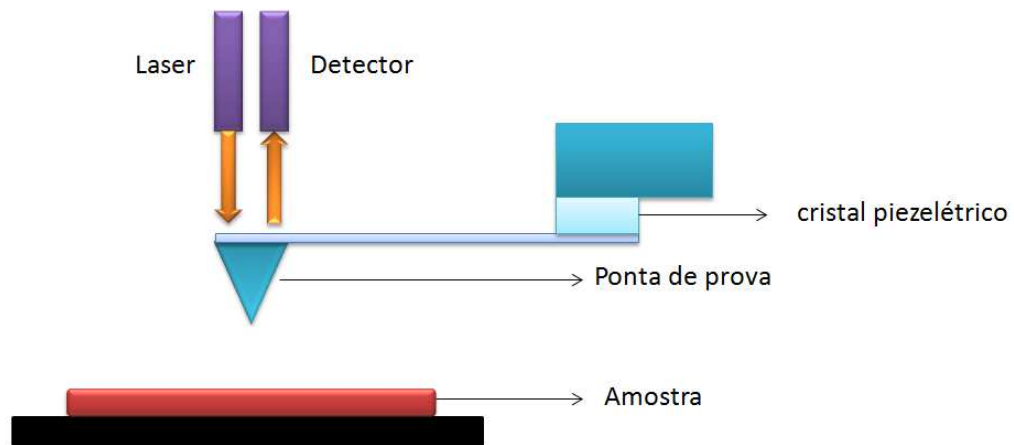


Figura 3.5: Esquema básico de um AFM.

Capítulo 4

Nanopartículas de ouro e íons contendo enxofre

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas pelo método de redução por citrato, método que apresentou excelentes resultados. Nesse Capítulo são apresentados os resultados obtidos no processo de síntese e todas as caracterizações das nanopartículas. Também é estudada a interação destas nanoestruturas quando na presença dos íons sulfeto e tiocianato, sendo todos procedimentos realizados em meio aquoso. As informações aqui obtidas são relevantes para o desenvolvido do detector de H_2S , pois o efeito da fluorescência usado no detector começou a ser avaliado nos experimentos mostrados nos experimentos mostrados neste Capítulo.

4.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas

Existem diferentes métodos de síntese de nanopartículas de ouro, como comentado no Capítulo 3. Este trabalho utiliza o método baseado em redução por citrato. Para ilustrar a influência na etapa de crescimento das nanopartículas foram realizados seis experimentos onde variou-se a quantidade de citrato no meio e o tempo de síntese. Desse modo, foi possível verificar as mudanças no tamanho das nanopartículas produzidas. Para todos os casos foi utilizado 5 mL de uma solução precursora de ouro, sendo sua concentração especificada na Seção 3.1. A Figura 4.1 apresenta os resultados dos espectros UV-Vis obtidos das soluções utilizadas, que mostra a pequena variação no valor de pico de absorção das nanopartículas de ouro para as diferentes amostras caracterizadas, estando praticamente todos os picos próximos a 550 nm.

É interessante destacar que de acordo com a literatura o espectro de absorção na faixa do visível apresenta duas informações muito importantes com relação às nanopartículas de

ouro: a primeira informação diz respeito à concentração e a segunda dá um indicativo do diâmetro predominante ao final do processo de síntese [60, 63].

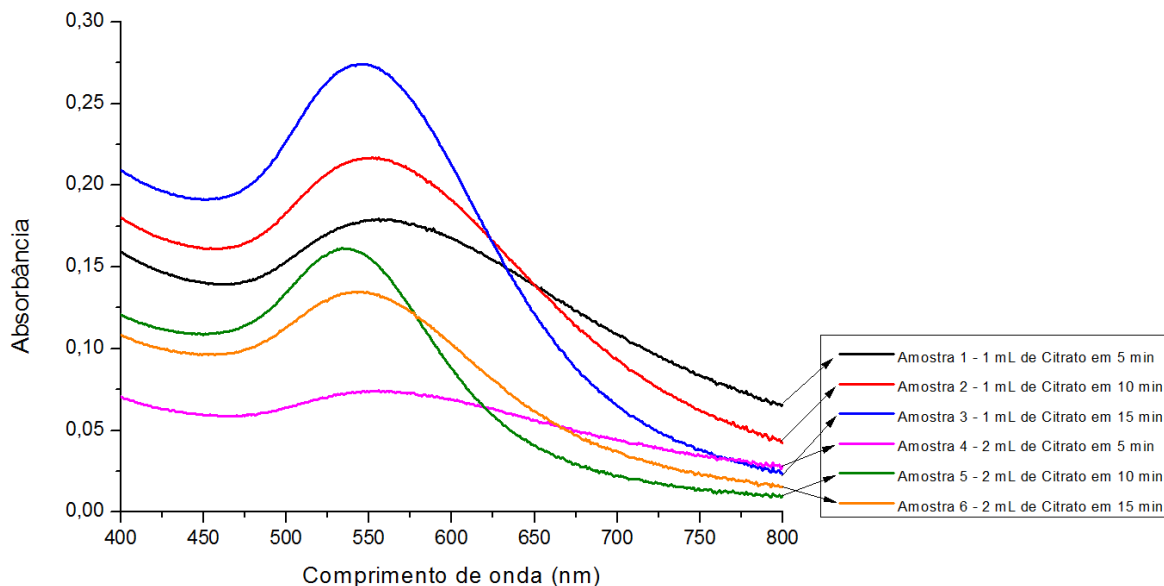


Figura 4.1: Espectro na região do visível mostrando os diferentes níveis de absorvância das amostras produzidas em diferentes concentrações e tempo de reação.

Com base nos modelos teóricos na literatura [41, 60], quanto mais deslocado à direita estiver o pico máximo de absorção, maior serão os tamanhos das nanopartículas. Além disso, a forma do pico de absorção dá a importante informação em relação a distribuição de diâmetros das nanopartículas no coloide. Para melhor verificar essa variabilidade de tamanho e forma do pico utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão para avaliar o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas. Deve-se destacar que a TEM avalia uma pequena parcela de toda amostra e, por esse motivo, é possível apenas monitorar qualitativamente o processo.

Afim de melhorar a representatividade das informações dessa análise deve-se registrar uma grande quantidade de imagens para que estatisticamente o resultado seja representativo. Portanto, as imagens apresentadas na Figura 4.2 são apenas ilustrativas dos coloides produzidos, sendo necessário combinar os dados aqui obtidos com os dados gerados na espectrometria na região do visível (Figura 4.1).

A amostra sintetizada com 1 mL de citrato no tempo de 15 minutos foi tomada como referência, pois apresentou o melhor valor de absorvância. Consequentemente, resultou na maior concentração de nanopartículas de ouro dentro do coloide, apresentando pela técnica de Indução de Plasma Acoplada (ICP) a concentração de ouro igual a 27 mg/L. O ICP não foi discutido no Capítulo 3 por ter sido utilizado em apenas uma situação e com pouca

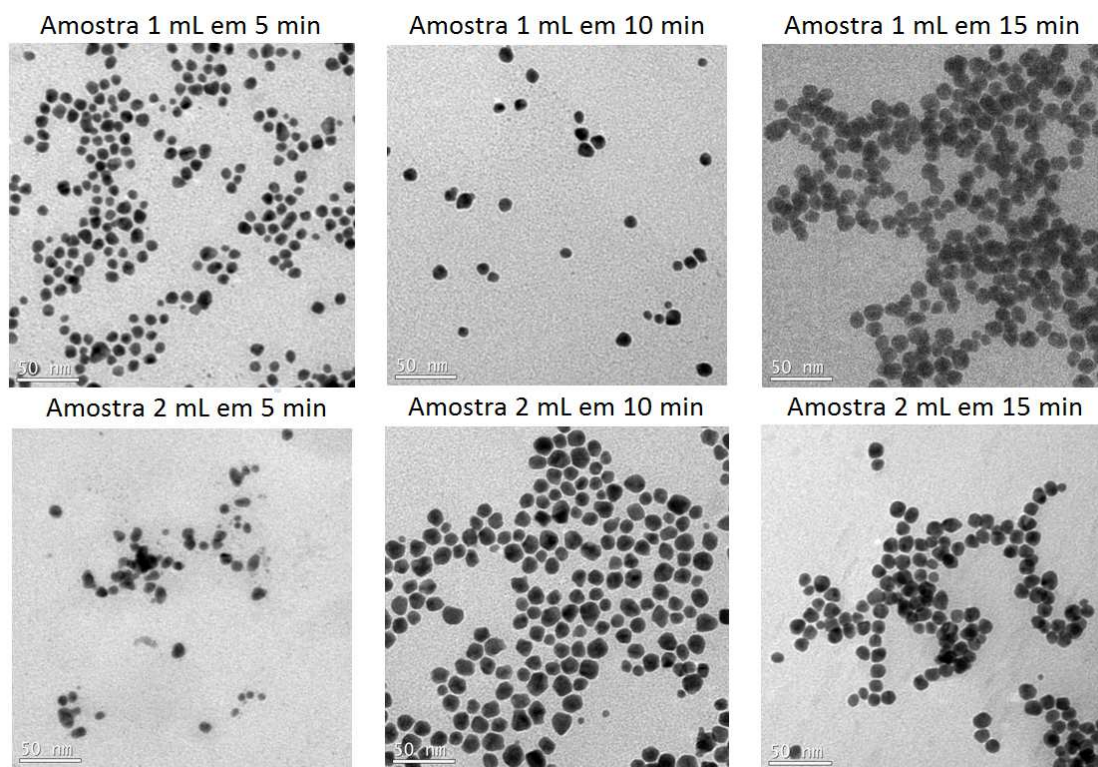


Figura 4.2: Imagens de TEM das seis amostras sintetizadas.

aplicabilidade para o desenvolvimento do detector de H_2S . Entretanto, não há nenhuma restrição quanto à concentração de citrato para o uso de qualquer outra amostra.

Com base na uniformidade de diâmetros das nanopartículas metálicas no coloide, o sistema pode ser classificado como monodisperso ou polidisperso. Desse modo, um coloide que apresenta uma maior uniformidade entre os diâmetros das nanopartículas caracteriza-se como monodisperso. Considerando os resultados de UV-Vis (Figura 4.1) e as imagens de TEM (Figura 4.2), pode-se considerar que as amostras que apresentam característica contrário a estas serão denominadas com sistema polidisperso. Portanto, as amostras sintetizadas nesse estudo tendem a ser polidispersas, informação comprovada pelas imagens de TEM apresentadas na Figura 4.2. Deve-se destacar que esta característica não compromete a utilização das nanopartículas sintetizadas como elemento de detecção de H_2S .

A técnica de TEM usada neste trabalho é muito poderosa para investigar a estrutura e arranjo apresentado pelas nanopartículas nas amostras, mas não descreve a característica química das nanoestruturas e os compostos químicos que estão diretamente ligados a elas. Por este motivo, outras técnicas são fundamentais para entender o ambiente químico ao redor das nanopartículas. De forma complementar e buscando comprovar a composição química das nanoestruturas realizaram-se testes de EDS. Neste caso, outros elementos além do ouro foram observados nos sinais obtidos, pois o experimento não consegue isolar as nanopar-

tículas do ambiente. A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos de EDS, sendo possível verificar as raia eletrônicas do ouro, caracterizando sua presença no sistema. Tais procedimentos de caracterização já foram apresentados em outros trabalhos, sendo os resultados obtidos muito semelhantes ao aqui apresentado [83].

Com relação ao espectro de EDS obtido (Figura 4.3) podem ser observadas as raia características do ouro e dos elementos sódio, oxigênio e carbono. Tais elementos químicos estão presentes devido à composição química do citrato que tente a estabilizar as nanopartículas, sendo um composto químico que apresenta uma grande quantidade de carbono e oxigênio em sua composição. Além disso, como o citrato tende a promover a formação de uma esfera de coordenação de carga negativa é esperado que uma grande quantidade de íons de sódio seja carregada de modo a manter a estabilidade eletrostática do sistema. Também é possível verificar uma pequena quantidade de átomos de cloro no sistema, presentes devido fazerem parte do composto precursor de ouro. O substrato onde as nanopartículas foram analisadas também podem apresentar interferências no sinal obtido, principalmente em relação aos teores de carbono, sódio e cloreto, mas tais interferências são de pequena ordem e de difícil isolamento.

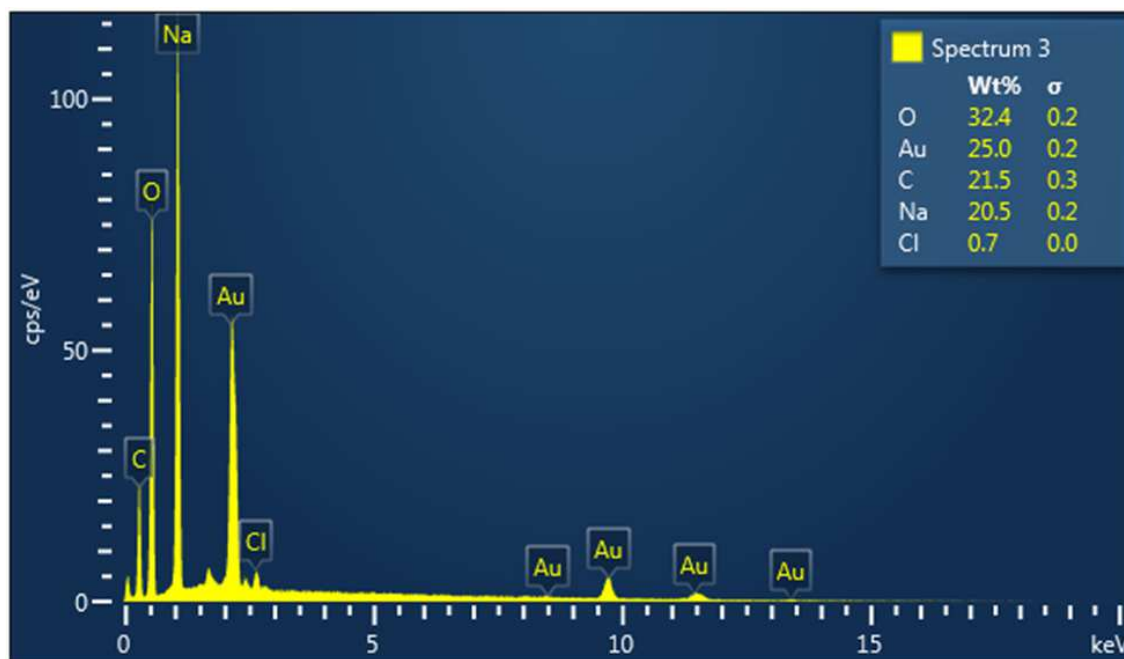


Figura 4.3: Espectro de EDS das amostra 3 de nanopartícula sintetizada.

Visando uma melhor compreensão do ambiente químico das nanopartículas de ouro sintetizadas foram realizados alguns testes de espectrometria Raman com a amostra 3. A amostra usada foi previamente concentrada antes de ser submetida a novo teste. Aplicaram-se, para isso, três camadas de nanopartículas sobre uma lâmina de vidro. O problema da natureza ativa do vidro foi preocupante, pois o substrato de interesse nesse estudo é uma fibra

óptica de sílica. Portanto, o mesmo problema observado na lâmina de vidro poderia ser observado no momento da deposição das nanopartículas na fibra.

O equipamento nos testes possui fonte de estimulação em 532 e 633 nm, respectivamente na região do verde e vermelho. A primeira ação realizada no experimento foi verificar a região de maior intensidade do sinal através do mapa Raman, porém a informação de potência óptica injetada nas amostras e por elas emitida não é registrada pelo equipamento. Registra-se apenas um valor de potência arbitrário que pode ser relativo a uma linha de base padrão. Como foi observado no espectro visível, as nanopartículas de ouro apresentaram uma grande absorção em região próxima a 532 nm, e esperava-se uma maior fluorescência Raman para essa fonte de estimulação. A Figura 4.4 apresenta os espectros obtidos com as duas fontes de estimulação, onde se pode observar a intensidade de fluorescência maior para a luz de excitação em 532 nm, no verde.

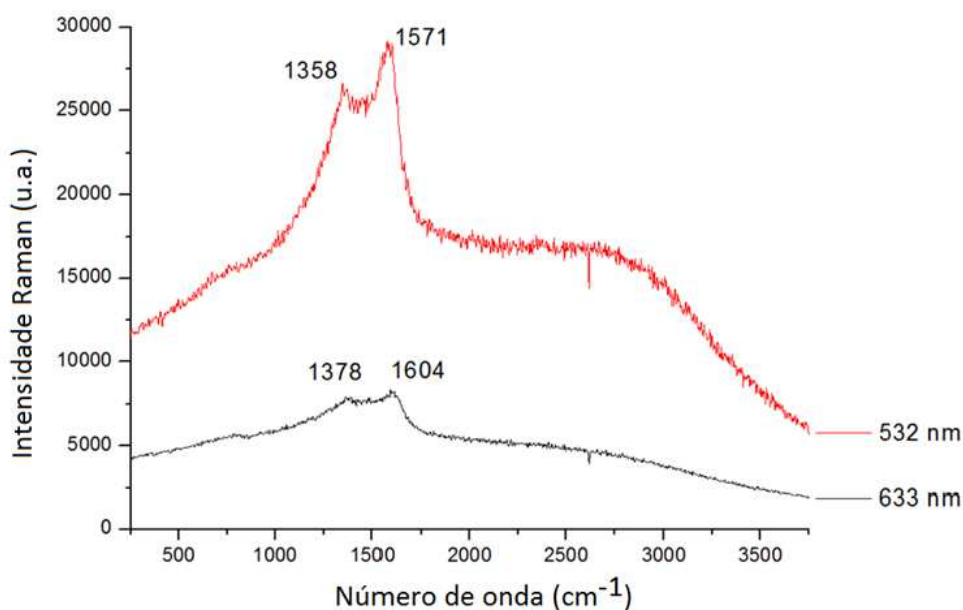


Figura 4.4: Espectro Raman de amostras de nanopartículas excitadas por laser 532 e 633 nm.

Os dados obtidos no espectro Raman são de grande importância, pois mostram a interação direta da nanopartícula de ouro com compostos químicos presentes ao seu redor. Na Figura 4.4 é possível observar dois picos devido à presença do íon citrato que coordena a nanoestrutura. Os grupos carboxilas do citrato tendem a apresentar grande capacidade de interação com o ouro devido sua carga e disposição espacial. Desse modo é possível prever o comportamento desse espectro quando as nanopartículas são colocadas em contato com íons de enxofre ou com a molécula de H_2S . Como o enxofre apresenta uma grande força de ligação com o ouro deve ocorrer uma redução das duas bandas (1358 cm^{-1} e 1571 cm^{-1}) apresentadas pela interação carboxilas-nanopartícula, sendo esse um dos indicativos da inte-

ração com enxofre.

Uma outra técnica de caracterização empregada neste trabalho visando melhor entender as características das nanopartículas para detectar H_2S foi o espectro de fluorescência. Essa técnica, conforme apresentada na Seção 3.2.1, possibilita entender o comportamento dos elétrons envolvidos no processo de ressonância de plasmon localizado. Isto se deve ao efeito de fluorescência das nanopartículas de ouro na região do visível se manifestar preferencialmente pelos elétrons envolvidos na ressonância de plasmon. Desse modo foi de grande importância verificar o resultado dessa análise.

O processo de absorção é seletivo, porém demanda uma quantidade de energia superior aos demais processos e por isso tende a ocorrer em comprimentos de onda menores. Portanto, uma maior quantidade de energia é absorvida e parcelas desse valor são fracionadas para diferentes processos internos dentro da amostra. Desse modo, após o processo de absorção o sistema pode fluorescer, fosforescer, manifestar efeito Joule, entre outros efeitos que tende a dissipar a energia absorvida. Como o processo de absorção é seletivo, pequenas variações no comprimento de onda de estimulação podem promover grandes diferenças no espectro de emissão das nanopartículas de ouro. Tal procedimento é normalmente realizado no processo de ajuste no medidor de fluorescência, sendo o melhor resultado obtido apresentado na Figura 4.5.

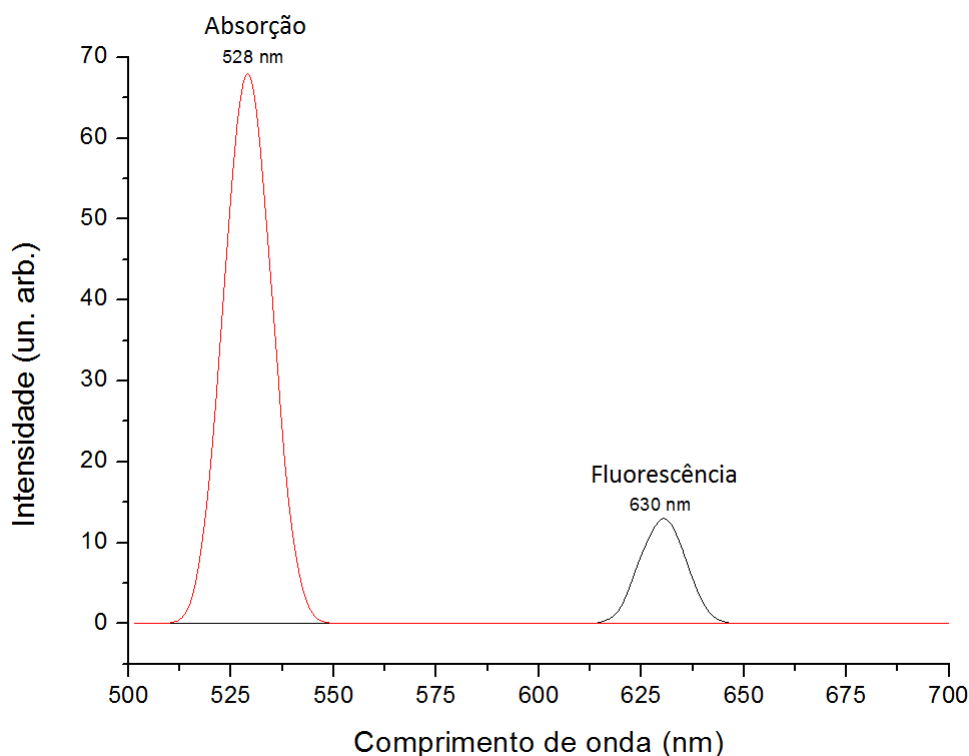


Figura 4.5: Espectro de absorção e fluorescência de nanopartículas.

Como comentado, pequenas alterações no valor do comprimento de onda da luz incidente sobre a amostra pode promover grandes alterações na absorção da amostra. Além disso, deve-se destacar que o processo de crescimento das nanopartículas sofre influência do tempo, seja ele síntese ou armazenamento. Por este motivo, as amostras sintetizadas foram deixadas em resfriamento em geladeira com objetivo de reduzir o efeito de crescimento. Mesmo assim, com o período de armazenamento houve alteração do espectro de absorção, perda de sua capacidade reacional e manifestação do efeito de agregação.

4.2 Interação enxofre nanopartícula de ouro

O primeiro experimento para avaliar a interação enxofre e nanopartícula nas amostras aqui obtidas consistiu em adicionar ao coloide uma pequena quantidade de sulfeto e verificar possíveis alterações. O efeito observado apresentou o mesmo comportamento destacado na literatura [63]. Ou seja, em poucos segundos o coloide mudou de cor, passando de vermelho para azul escuro, o que indica aglutinação entre as nanopartículas presentes no sistema. A Figura 4.6 mostra o espectro na região do visível que foi obtido do coloide com e sem sulfeto. Como pode ser observado houve uma grande redução na banda plasmônica, e uma elevação na região de menor energia, relacionada ao processo de aglutinação. Os íons de citrato tendem a circundar as AuNP deixando-as com carga superficial negativa, desfavorecendo a atração eletrostática entre as nanoestruturas. Tal afirmação consiste em um fenômeno importante, pois as características individuais das nanopartículas são preservadas. Desse modo, a absorção mostra-se individualizada por uma banda única de absorção, com isso qualquer junção ou perturbação dessa organização poderá ser observada via espectro de absorção no visível. Este comportamento é observado na Figura 4.6, onde a aglutinação causada pela presença de sulfeto impõe grande alteração no espectro de absorção.

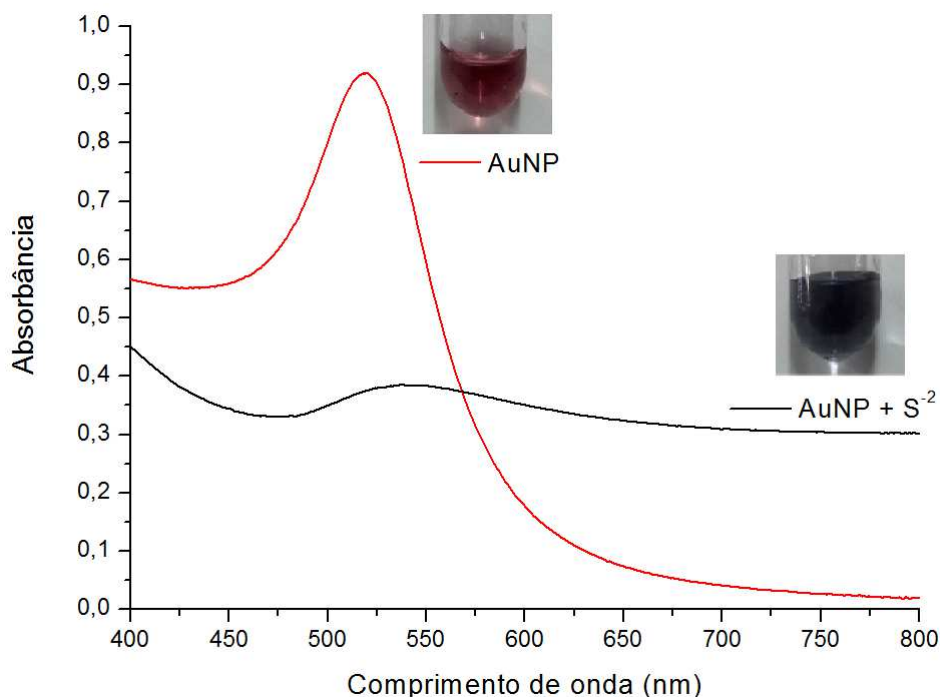


Figura 4.6: Espectro de absorção das AuNP com a adição de sulfeto e a amostra original.

A fim de avaliar o comportamento e as diferentes possibilidades de interação entre as nanoestruturas no momento da interação com os íons de sulfeto, foram preparadas duas amostras de nanopartículas com e sem íons sulfeto para avaliação em microscopia de transmissão eletrônica. Para isso uma pequena quantidade das duas amostras apresentadas anteriormente foram deixadas para secar sobre uma grade especial usada no MET por um período de 40 minutos. A Figura 4.7 mostra um esquema simplificado de como as amostras foram preparadas. É interessante destacar que os dois sistemas foram produzidos da mesma maneira. Desse modo a capacidade de interação do enxofre com a nanopartícula gera uma agregação das nanopartículas sobre o substrato. Destaca-se que as amostras produzidas e depositadas sobre a grade não ficam diretamente em contato com o metal formador da grade, que nesse caso era de cobre, mas sim por um filme fino de carbono (Formvar) sobre o cobre. Esta é uma metodologia usual em ensaios de TEM. A amostra de nanopartícula produzida para esse teste seguiu o procedimento de produção da amostra 5.

A Figura 4.8 mostra os resultados obtidos para o coloide com e sem sulfeto. Pode-se observar que o sulfeto promove a agregação das nanopartículas de forma muito efetiva. Tal efeito deve-se à força de ligação intensa entre os átomos de ouro e enxofre. O mais interessante é que o átomo de enxofre consegue desbloquear as nanopartículas coordenadas pelos íons de citrato. Portanto, espera-se que tal comportamento cause alterações no espectro Raman das amostras em estudo, que foi também avaliado e será apresentado em seguida.

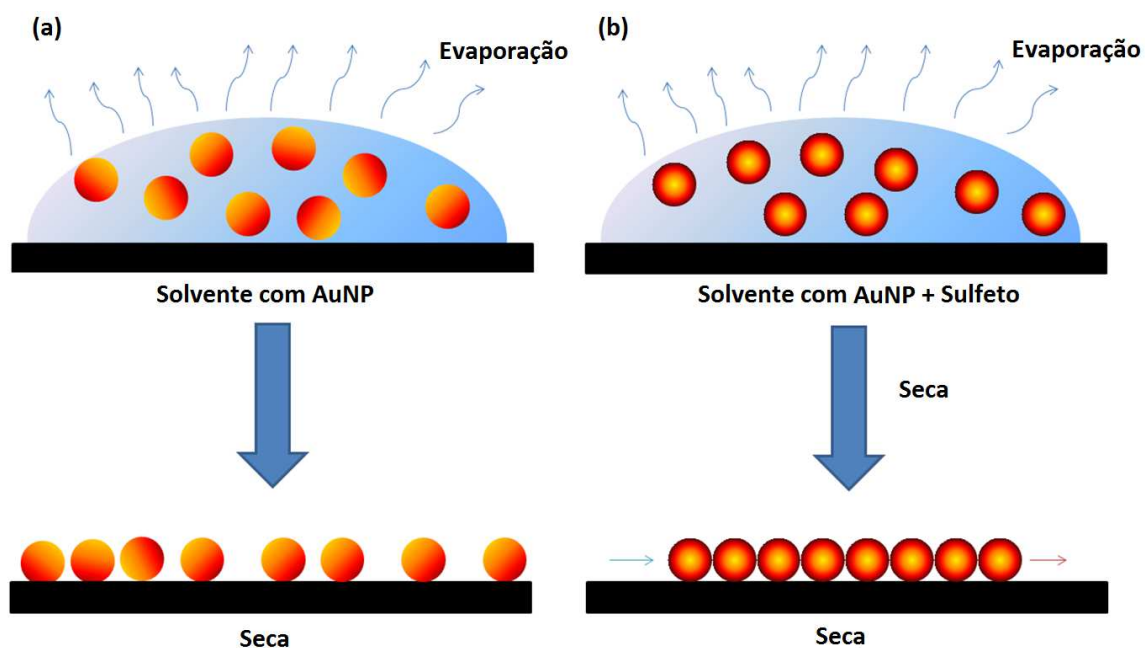


Figura 4.7: Esquema que mostra o processo de secagem das duas amostras analisadas no MET. (a) amostra sem sulfeto e (b) amostras com sulfeto.

A automontagem das nanopartículas em contato com o enxofre apresenta uma característica de organização curiosa, pois uma boa parte das nanopartículas se conectam formando uma sequência linear. Uma possível explicação é que este comportamento pode ser motivado pela forma não simétrica dessas estruturas e a formação de dipolos momentâneos devido à interação química entre enxofre e ouro. Portanto, a força eletrostática gerada sobre as AuNPs devido à presença do citrato é superior à força de orientação induzida pelo efeito de polarização por Plasmon. Desse modo, as nanopartículas estabilizadas com citrato apresentam-se uniformemente distribuídas, o que não ocorre com a presença do sulfeto devido sua alta força de ligação química com o ouro. Portanto, essas forças agem de forma conjunta, além da força de polarização evitar a formação de um grande aglomerado de AuNPs. Este seria o efeito esperado em um sistema com a sobreposição do efeito de aglutinação em relação aos demais efeitos existentes.

Para melhor observar a interação entre as nanopartículas com sulfeto realizou-se a ampliação no MET, onde foi possível observar com maior resolução a ligação entre as nanoestruturas. Tal efeito de interação tende a envolver a nanopartícula, afetando os elétrons livres que pertencem ao metal e por consequência a ressonância de plasmon de superfície localizada. Este comportamento possibilita o surgimento de novos modos de absorção de energia, fato que justifica a elevação da energia absorvida pelo coloide em faixas de comprimento de onda próxima a região de 700 nm. Figura 4.9 mostra a imagem realizada por TEM com ampliação de uma região para melhor verificar a interação das nanopartículas quando reagem com

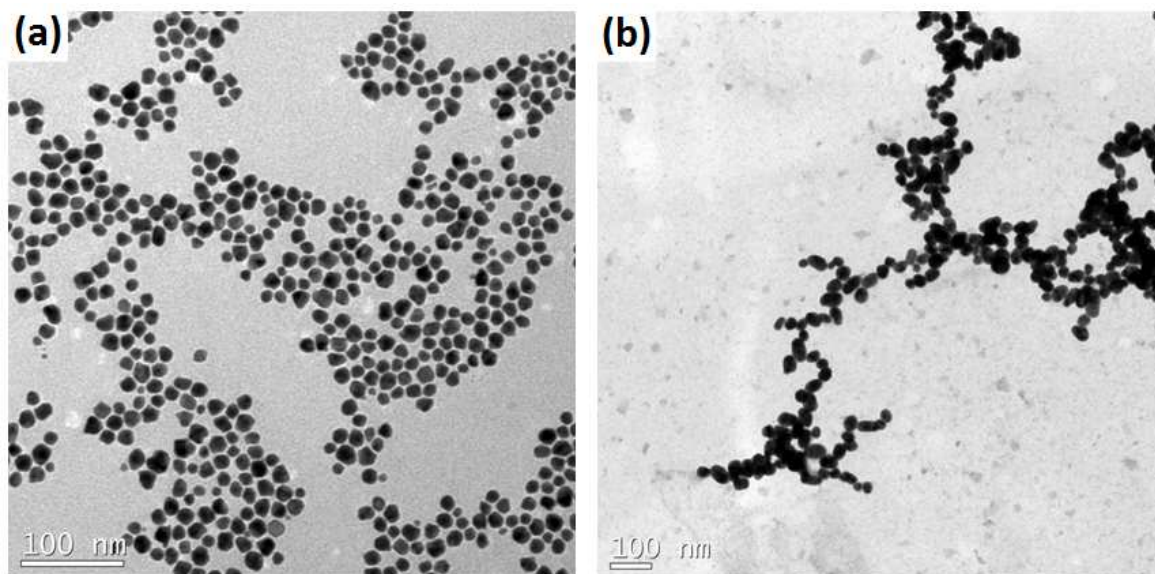


Figura 4.8: Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) das NPAu sem adição (a) e com adição de sulfeto (b).

sulfeto.

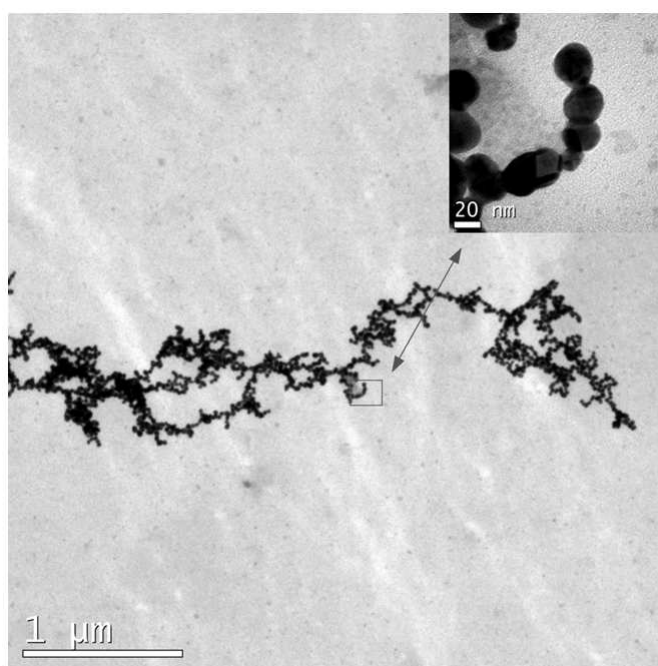


Figura 4.9: Imagem de TEM de nanopartículas de ouro em contato com sulfeto.

Com o objetivo de avaliar a interação entre as nanopartículas e os íons de enxofre foram realizados ensaios de espectrometria Raman, técnica que ajudou a entender e comprovar a grande capacidade de interação do enxofre com o ouro. As amostras para as análises de espectrometria Raman e TEM foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito na

Seção 3.1. A diferença na preparação das amostras para os testes de espectroscopia Raman foram as maiores quantidades utilizadas e o substrato de sílica (lâminas de vidro usadas em microscópios eletrônicos), diferente do descrito na Seção 3.1. Como o equipamento de espectroscopia Raman possibilita o ajuste de foco, todas as análises foram realizadas em pontos que apresentavam as maiores concentrações de nanopartículas depositadas.

Após o processo de ajuste de foco, fez-se a seleção do laser de estimulação, sendo usado o laser a 532 nm. Tal escolha se deveu à boa intensidade do sinal medido para o laser incidente de 532 nm em comparação ao laser em 630 nm. O mapa Raman das duas amostras é apresentado na Figura 4.10, onde é possível verificar o mapa Raman na projeção 2D e 3D. Pode-se observar a conexão entre as nanopartículas quando as mesmas estão em presença de sulfeto, pois há o surgimento de um guia onde as nanopartículas não aparecem individualizadas como no caso onde não há sulfeto, conforme Figura 4.10 (c) e (d). A associação de nanopartículas e a reemissão de energia na junção dessas nanoestruturas já foi investigada em outros estudos, sendo observado uma significativa elevação do potencial nessa junção. Este potencial é diretamente dependente da distância entre as nanopartículas. Comparando as Figuras 4.10 (b) e (c), onde é apresentado o mapa Raman em três dimensões, a intensidade do sinal com a presença de sulfeto é maior em comparação ao apresentado pela amostra sem sulfeto. Portanto, o íon de sulfeto promove uma maior interação entre as nanopartículas, possibilitando o surgimento de diferentes modos de absorção [63, 84].

Os dados obtidos a partir do mapa Raman dão suporte ao entendimento do fenômeno, embora não forneçam informação quantitativa do processo em estudo. Por isso, após sua geração é selecionada a região de maior intensidade do sinal e obtém-se dados espectrais do espalhamento Raman da amostra.

A Figura 4.11 mostra o espectro Raman, onde é possível observar que a amostra contendo sulfeto apresentou uma banda larga com pico em torno de 2.782 cm^{-1} . Tal pico condiz com a presença de sulfeto no meio [85]. Porém não foi possível identificar com precisão a forma de ligação desse agente devido a grande fluorescência dessas nanopartículas. Constatou-se a influencia do sulfeto no meio, sem atribuir o pico relativo ao estiramento desse grupo. Desnaturação do grupo sulfeto no meio necessita de mais investigação, que não é foco deste trabalho. Portanto, especular possíveis subprodutos nessa amostra torna-se uma tarefa complicada com os dados aqui apresentados.

Ainda com relação à Figura 4.11, além do surgimento de uma banda larga (2.782 cm^{-1}) houve a diminuição da banda correspondente ao pico de 1358 cm^{-1} . Isto acontece pela substituição parcial dos íons citrato pelo sulfeto. Desse modo, pode-se inferir que o citrato ainda se mantém conectado à nanopartícula de ouro, porém estando enfraquecida em detrimento ao fortalecimento da ligação do sulfeto com as nanopartículas.

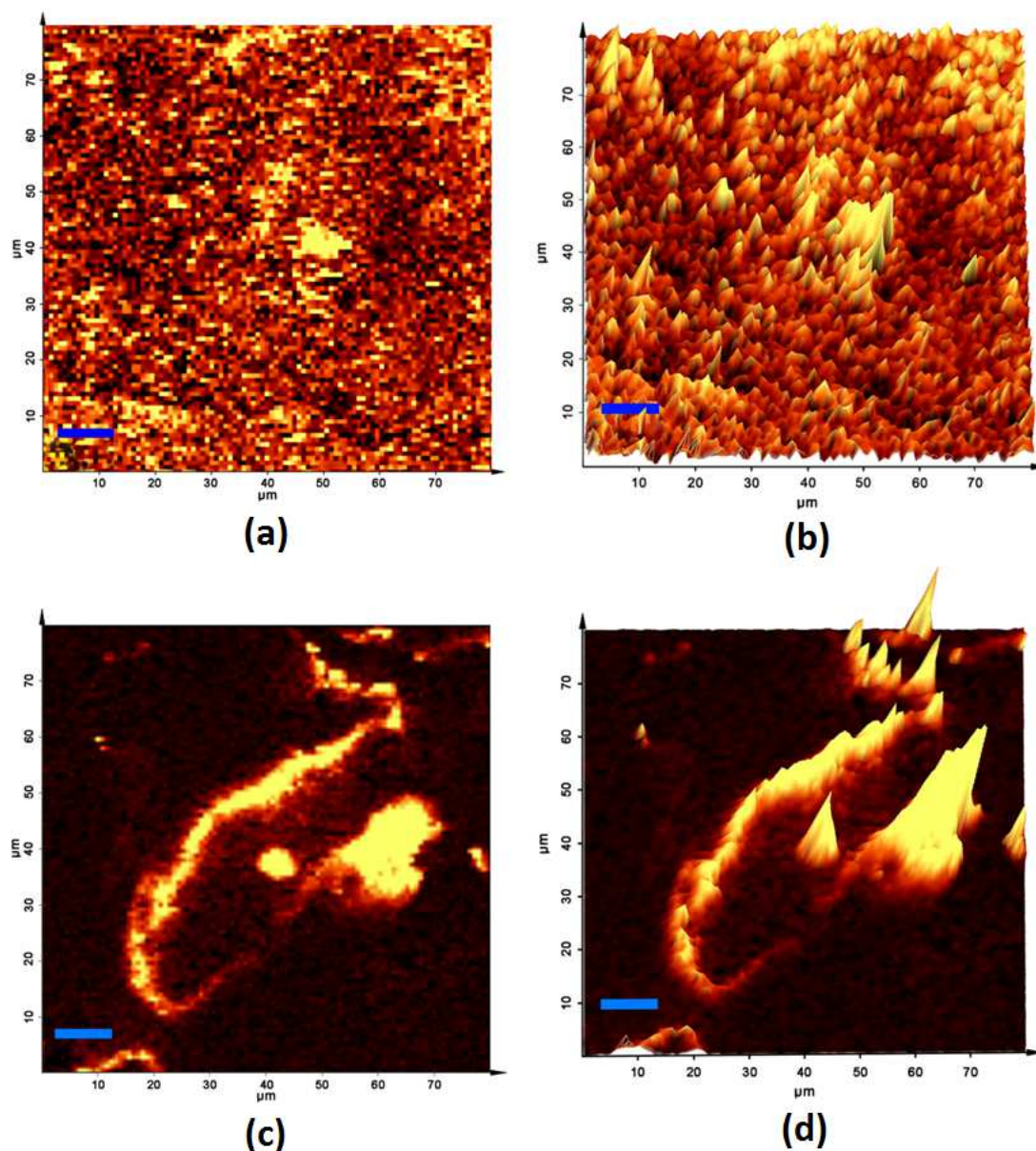


Figura 4.10: Imagens do mapa Raman sem sulfeto (a) 2D e (b) 3D; e com sulfeto (c) 2D e (d) 3D.

Com relação aos dados obtidos e mostrados na Figura 4.11, os dois picos característicos da nanopartícula de ouro que ocorreram em 1358 e 1571 cm^{-1} sofreram alterações na presença de sulfeto, mais precisamente a banda em 1358 cm^{-1} sofreu grande redução de intensidade. Os dois picos mencionados se manifestam devido às deformações simétricas do grupo carboxílicos (COO^{-1}) característico do íon citrato que é o composto usado para estabilizar as nanopartículas [85]. Portanto, as alterações em uma dessas bandas comprova o processo de substituição que o sulfeto promove na esfera de coordenação das nanoestruturas. Tal substituição não é completa, pois a banda em 1571 cm^{-1} é preservada. Esta é uma boa indicação de que o sistema proposto neste trabalho tem característica para funcionar no

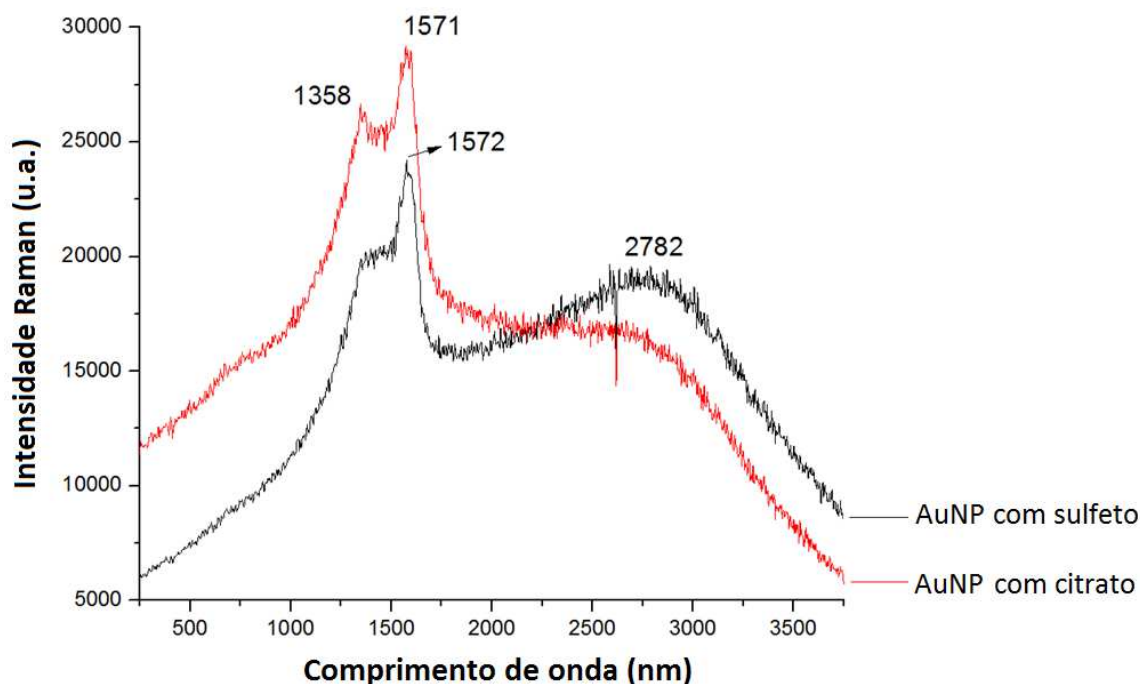


Figura 4.11: Espectro Raman de amostra de AuNP excitadas pelo laser 532 nm apenas com citrato, ou seja, sem sulfeto. A segunda amostra foi preparada a amostra com a presença de sulfeto.

processo de detecção de H_2S .

Devido à grande absorção energética das nanopartículas de ouro, esses sistemas permitem a fotodegradação dos íons de citrato ao seu redor, gerando contaminantes que são subprodutos da decomposição desse íon. Com isso, em alguns casos, o espectro Raman de amostras de nanopartículas com citrato podem apresentar contaminantes contendo carbono, o que não foi observado nesse estudo.

4.3 Interação de outro composto de enxofre com nanopartícula de ouro

Como comentado no Capítulo 1, as nanopartículas de ouro apresentam a capacidade de interação com diferentes compostos químicos, sendo que os principais pontos de ligações são átomos de enxofre devido à sua grande força de ligação com o ouro. Desse modo, compostos químicos que apresentam enxofre em sua composição tendem a ser detectados por variação do efeito de ressonância de Plasmon localizada em nanoestruturas de ouro. Baseado neste princípio foi selecionado um outro composto que apresenta enxofre em sua composição e que dissolve-se em água à temperatura ambiente para reagir com o coloide de ouro, possibi-

litando a comparação com os resultados já obtidos com sulfeto. Como o objetivo principal desse trabalho é desenvolver um sistema em fibra capaz de detectar H_2S em fase gasosa, pretende-se verificar se a detecção de sulfeto tenderia a apresentar um comportamento seletivo e como outros compostos poderiam afetar o comportamento do detector final.

Para avaliar o comportamento de outro composto para posterior comparação com os resultados obtidos para o sulfeto, experimentos com um composto denominado tiocianato de sódio (NaSCN) foram realizados. Este composto foi escolhido por apresentar um átomo de enxofre em sua porção terminal e devido a sua importância nos estudos de detecção de alimentos em decomposição. O que fundamenta a interação do íon tiocianato com a nanopartícula de ouro é a compatibilidade dos níveis de energia presente em suas configurações eletrônicas.

O primeiro teste contou com a adição de uma solução de tiocianato de sódio ao coloide de ouro, que provocou uma rápida alteração na cor do meio, tornando-o exatamente igual ao observado para o os íons de sulfeto. Este resultado comprovou que o efeito de absorbância pode ser afetado de maneira similar ao observado para outros compostos que apresentam enxofre em sua composição. Portanto, é pouco efetivo estabelecer parâmetros de seletividade com base em dados de absorbância para esses compostos, sendo necessário aplicar outras ferramentas instrumentais para apontar as diferenças com os dados obtidos para o sulfeto. No entanto, o fato do tiocianato de sódio apresentar a mesma alteração de cor também observada para os íons de sulfeto, não inviabiliza o desenvolvimento do sistema proposto por esse trabalho. Já que o meio de detecção do sistema final é em fase gasosa e a temperatura ambiente, este fato limita uma grande quantidade de substâncias contendo enxofre de interferirem na detecção de H_2S .

A partir dos dados de absorção na região do visível é possível verificar que as alterações das duas substâncias adicionadas ao coloide de ouro foram praticamente iguais, o que comprova o efeito comum de aglutinação para os dois casos de maneira exatamente igual. A única diferença foram as intensidades observadas, já que para os dois experimentos foram usadas as mesmas concentrações dos reagentes. A amostra com tiocianato apresentou a maior redução da banda de ressonância plasmônica, porém o deslocamento foi praticamente o mesmo observado para a amostra com sulfeto. A Figura 4.13 mostra as curvas obtidas para a amostra contendo somente nanopartícula de ouro, e as amostras contendo sulfeto e tiocianato.

Entender a forma de interação das nanopartículas de ouro com diferentes compostos de enxofre ajuda a estabelecer o comportamento de seletividade do sistema a ser desenvolvido neste trabalho. Visando esse objetivo, outras técnicas foram utilizadas na caracterização das amostras. Ou seja, encontrar pontos que diferenciem a forma de detecção do sulfeto de

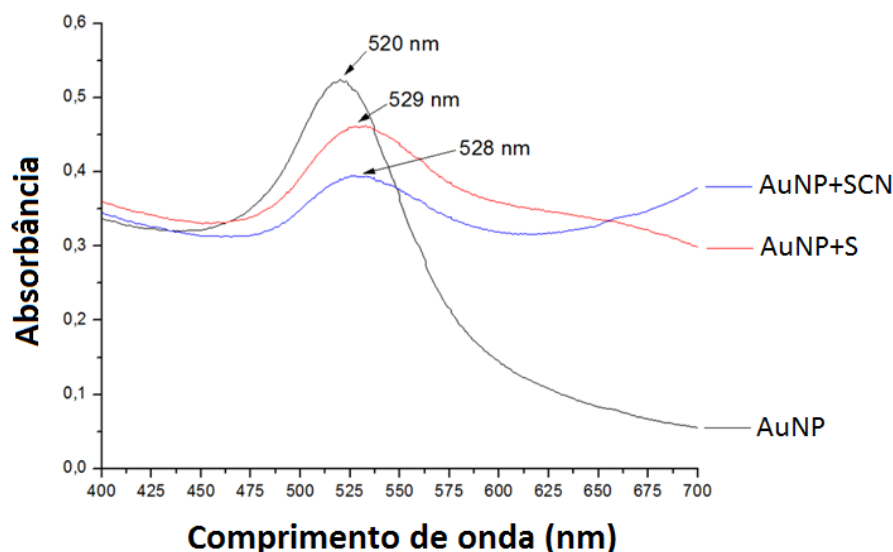


Figura 4.12: Espectro na região do visível para a nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.

demais compostos contendo enxofre. Como destacado na Seção 3.2, o processo de fluorescência é uma técnica de maior seletividade e por isto foi a segunda técnica explorada nesse estudo envolvendo a comparação entre o sulfeto e o tiocianato nas amostras com nanopartículas de ouro. Para a caracterização da fluorescência, uma pequena quantidade de sulfeto de sódio e tiocianato de sódio foi adicionada às cubetas de quartzo. Uma característica importante do equipamento usado foi sua capacidade de monitorar a evolução temporal da reação química no coloide, sendo assim possível verificar além do sinal de fluorescência o tempo com que cada substância promove alterações no sistema.

A Figura 4.13 mostra os ensaios de fluorescência *in situ* para o coloide de ouro quando reage com íons de sulfeto (Figura 4.13 (a)) e com íons de tiocianato (Figura 4.13 (b)), todos na fase sólida inicialmente. Em todos os casos observou-se a fluorescência no comprimento de onda igual a 629 nm, ou seja, na cor vermelha. As curvas foram registradas a cada 10 segundos. No tempo $t = 0$, ambos os sinais de fluorescência apresentavam a mesma amplitude. Ao longo da reação ocorreu a diminuição na amplitude do sinal com taxas diferentes. Enquanto o coloide com sulfeto apresentou uma rápida redução do pico de fluorescência, para um mesmo tempo o íon de tiocianato teve pouca alteração na amplitude do sinal e do espectro. É interessante notar que o tiocianato de sódio é altamente solúvel, 701,0 g/L de água a 20 ° C, em comparação com sulfeto de sódio, 186,0 g/L de água a 20 ° C. Mas, como pode ser observado na Figura 4.13, mesmo com a baixa solubilidade, o sulfeto de sódio tem uma maior capacidade de interagir com as nanopartículas de ouro, uma vez que a redução em fluorescência foi mais pronunciada para esse composto.

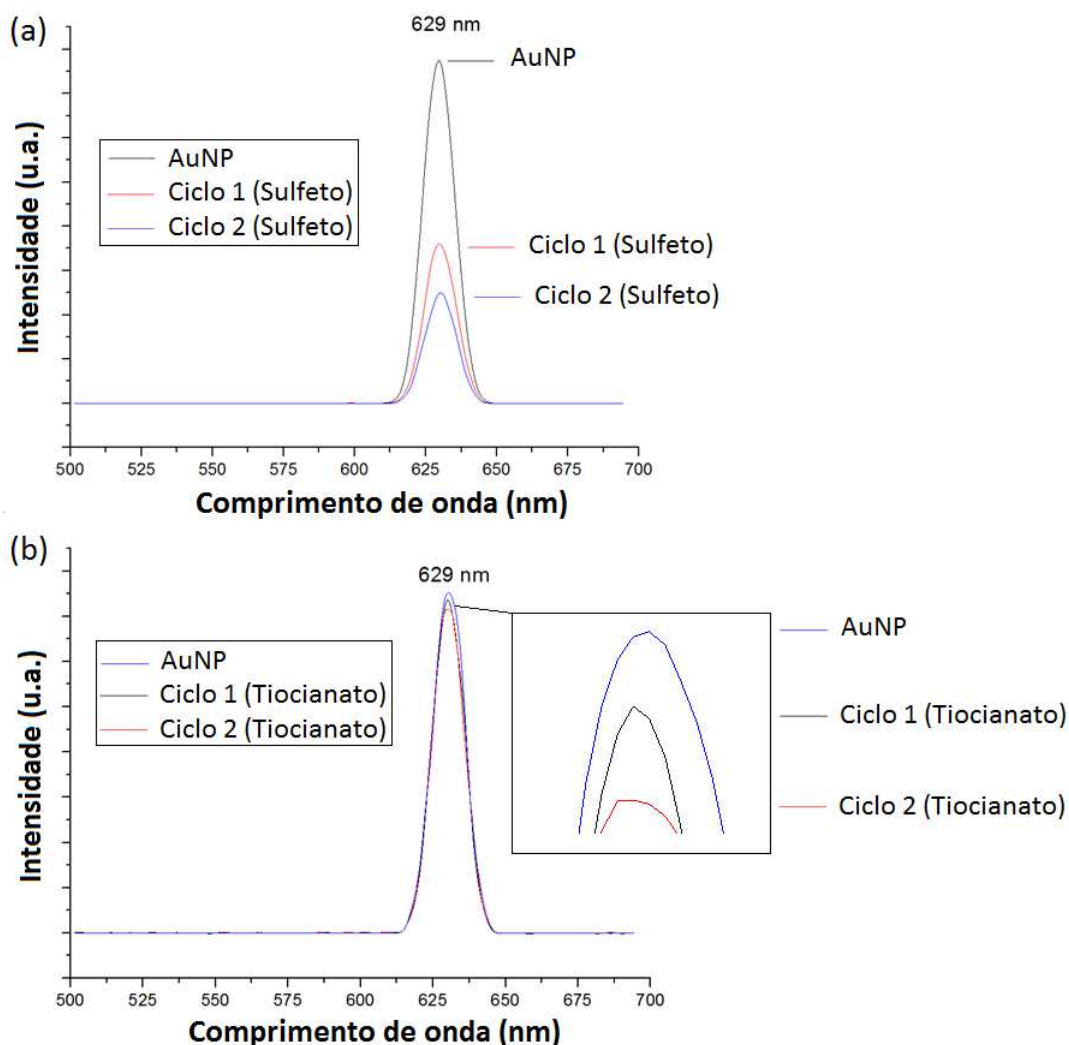


Figura 4.13: Espectro de fluorescência para nanopartículas de ouro com sulfeto (a) e com tiocianato (b), com varreduras de leitura a cada 10 segundos.

A fim de realizar a análise por microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas duas amostras de 2 mL de nanopartículas de ouro. Uma quantidade de 80 μL de tiocianato e sulfeto foram adicionado em cada amostra. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.14, onde a Figura 4.14 (a) mostra o padrão tomado como referência, a Figura 4.14 (b) se refere a amostra com tiocianato e a Figura 4.14 (c) com sulfeto.

Na Figura 4.14 há uma grande diferença na amplitude de fluorescência entre as amostras de nanopartículas de ouro com íons sulfeto e tiocianato. Isso comprova a alta capacidade de interação do sulfeto com as nanopartículas de ouro, efeito não observado quando o tiocianato é considerado. A maior fluorescência faz com que as nanopartículas que reagiram com sulfeto apresentem uma forte capacidade de interação. Desse modo, é possível afirmar que os outros elementos presentes na molécula de tiocianato afetam a capacidade do enxofre em

interagir com o ouro. Há, portanto, alteração na banda plasmônica, mas não há uma forte interação do ouro com o enxofre.

A forte interação entre o sulfeto e as nanopartículas é um fato de grande importância e viabiliza o funcionamento do sistema proposto neste trabalho, porém gera um problema ao comportamento operacional do dispositivo a ser montado. A forte ligação enxofre-ouro inviabiliza o desenvolvimento de um dispositivo com o comportamento de um sensor, mas privilegia a construção de um detector de nível. Ou seja, o termo reversibilidade que é de vital importância na construção de elementos sensores, ainda é problema a ser estudando e melhorado em trabalhos futuros.

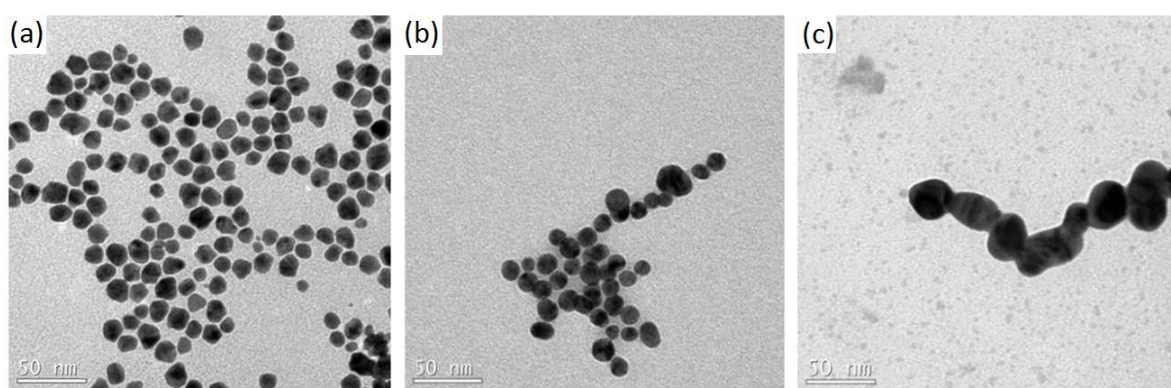


Figura 4.14: TEM das nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.

Afim de analisar o comportamento espectral das nanopartículas quando em contato com enxofre ou compostos contendo enxofre, além dos dados de fluorescência foram realizados experimentos de espectrometria Raman. Os procedimentos de produção das amostras foram exatamente iguais aos aplicados na Seção 4.3. A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos pela análise por espectrometria Raman para as amostras de referência, sulfeto e tiocianato. Os picos destacados na Figura 4.15, tais com 1347 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , já foram observados em outros estudos, que exploram a capacidade de interação das nanopartículas com outros compostos de interesse [85]. Entretanto, os dados aqui obtidos seguem uma tendência observada na Figura 4.11, que consiste na redução de um dos picos do citrato usado para estabilizar as nanopartículas. Portanto, quanto maior a eficiência nesta substituição, maior será a atenuação do pico na região de 1347 cm^{-1} .

Portanto, a interação do enxofre com o átomo de carbono no íon de tiocianato (SCN^{-1}) reduz sua capacidade de interação com outras substâncias, impossibilitado verificar uma grande redução do pico simétrico da carboxila dos íons citrato. Porém, os íons de sulfeto apresentam uma maior capacidade de substituição da carboxila, pois os íons de citrato foram inicialmente usados para sintetizar e estabilizar as nanopartículas de ouro.

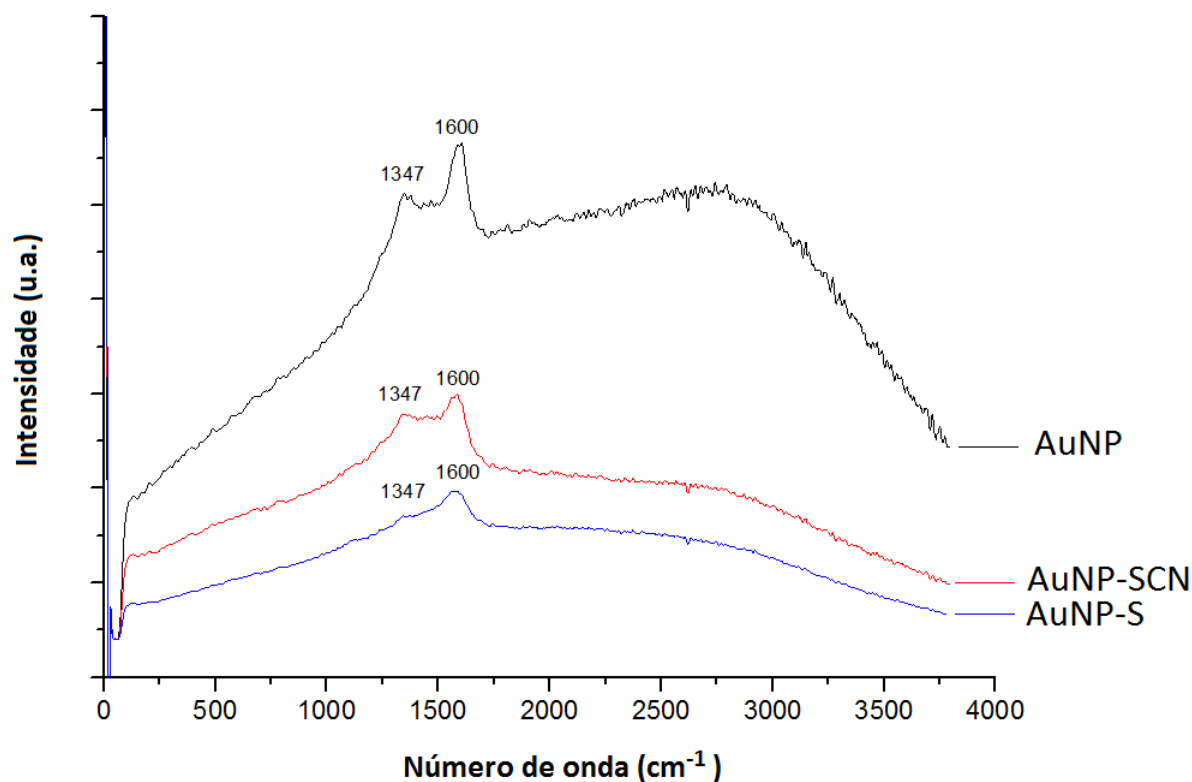


Figura 4.15: Caracterização a partir de espectrometria Raman das nanopartícula de ouro e com as adições de sulfeto e tiocianato.

O Capítulo 5, a seguir, descreve o processo de produção do elemento detector. O efeito de automontagem, que promove a organização de nanopartículas sobre um substrato, norteador a construção do detector e a fluorescência como fenômeno principal no processo de detecção do H_2S . Uma outra característica a ser destacada é a mudança de fase onde o elemento a ser detectado será analisado, pois até o presente momento tudo foi realizando em via aquosa, porém não se trata do meio de interesse para o funcionamento do sistema final. Portanto, o Capítulo 4 apresentou fundamentos e indícios básicos para o funcionamento do detector e nos próximos capítulos será apresentado a construção e o comportamento experimental do dispositivo projetado, estudado e implementado neste trabalho.

Capítulo 5

Nanopartículas de ouro em fibra óptica

A capacidade de detecção do H_2S está ligada ao comportamento das nanopartículas de ouro, portanto foi necessário investigar a melhor forma de aderência dessas nanoestruturas na fibra. Considerando a concentração e o não impedimento da área superficial das nanopartículas para o melhor desempenho nas rotinas de teste. Este capítulo apresenta o processo de aderência de nanopartículas e suas particularidades, além do comportamento do detector quando o mesmo é acionado dentro do ambiente de teste.

5.1 Processo de aderência de nanopartículas de ouro em fibra óptica

A natureza eletrostática e irregularidade morfológica do vidro requereu uma forma de aderência mais eficiente para as nanopartículas sobre a superfície da fibra óptica de sílica. Há na literatura métodos baseados em aderência por um composto químico denominado silano [86]. Entretanto, tal metodologia impõe a formação de monocamadas de nanopartículas. Como o efeito de fluorescência é proporcional à quantidade de nanopartículas depositada sobre a ponta da fibra, o método baseado em silano não se mostrou eficaz para este trabalho. Por esse motivo desenvolveu-se uma nova forma de aderência, utilizando um polímero denominado álcool polivinílico (PVA) como agente de fixação. A escolha do PVA ocorreu devido sua baixa toxidez, ser solúvel em água e não apresentar nenhuma reatividade junto às nanopartículas de ouro.

Para o processo de aderência das AuNPs sobre a ponta da fibra foi utilizada uma mistura de PVA em água, com concentração de 30 % (massa/massa) em água a 25°C. O valor da

concentração foi determinado empiricamente tendo como base a viscosidade ótima que permite a aderência do PVA sobre a ponta da fibra. A mistura de PVA com a viscosidade obtida possibilitou a perfeita aplicação do PVA na superfície clivada de uma fibra óptica de sílica.

Após o processo de aplicação do PVA, que ocorreu pela emissão da ponta clivada em um recipiente contendo a mistura do polímero e água, a fibra contendo PVA ficou em repouso à temperatura ambiente por um período de 24 horas para secagem. Para verificar o efeito do processo de secagem na construção do detector, foi produzida uma amostra com tempo de secagem de 2 horas. O uso de PVA em trabalhos envolvendo as nanopartículas de ouro não consiste em uma novidade, estudos fizeram uso desse polímero devido sua alta estabilidade química [33, 87, 88, 89, 90].

Um possível problema que poderia afetar a produção do detector é a natureza do solvente, que, neste caso, utilizou-se a água que também foi usada para a produção das amostras contendo as nanopartículas e o PVA. A aplicação das nanopartículas que poderia solubilizar a matriz polimérica, afetando a exposição das nanopartículas depositadas, não foi observada. A exposição ao ambiente das nanopartículas no PVA é uma característica fundamental para o funcionamento do detector, pois o H_2S não consegue se difundir dentro do PVA de modo a afetar a fluorescência das nanoestruturas. Portanto, as AuNPs devem ficar expostas para que a sua interação com o H_2S na fase gasosa seja eficiente.

Afim de verificar a influência do processo de secagem na matriz polimérica devido à adição do coloide de ouro sobre sua superfície, as amostras foram submetidas à caracterização por microscopia de força atômica. A primeira amostra teve tempo de secagem igual a 24 horas e a segunda com tempo de 2 horas. As amostras foram montadas sobre lâminas de vidro, já que a geometria cilíndrica da fibra óptica usada não favoreceu a realização do experimento. A Figura 5.1 mostra os dados de AFM em projeção 3D para a matriz polimérica sozinha (Figura 5.1 (a)), e para a amostra com tempo de secagem de 24 horas (Figura 5.1 (b)), e 2 horas (Figura 5.1 (c)).

As intensidades apresentadas nos dados de AFM contidos na Figura 5.1 podem gerar interpretações incorretas, pois imagem obtida do equipamento de medida apresenta ajuste de escala automática. Por este motivo, as intensidades apresentadas pelas amostras com tempo de secagem igual a 24 e 2 horas ficaram aproximadas. As características de intensidade podem ser melhor observadas quando realiza-se um corte transversal e observa-se a intensidade ao longo do corte, conforme Figura 5.2.

A Figura 5.2 mostra que a amostra com o tempo de secagem igual a 2 horas não possibilita a formação de nanopartículas em sua superfície, desse modo as nanoestruturas ficaram imersas dentro do polímero. Já na amostra com tempo de secagem igual a 24 horas é possível observar a perfeita exposição das nanopartículas. O tempo de secagem, com período de 24

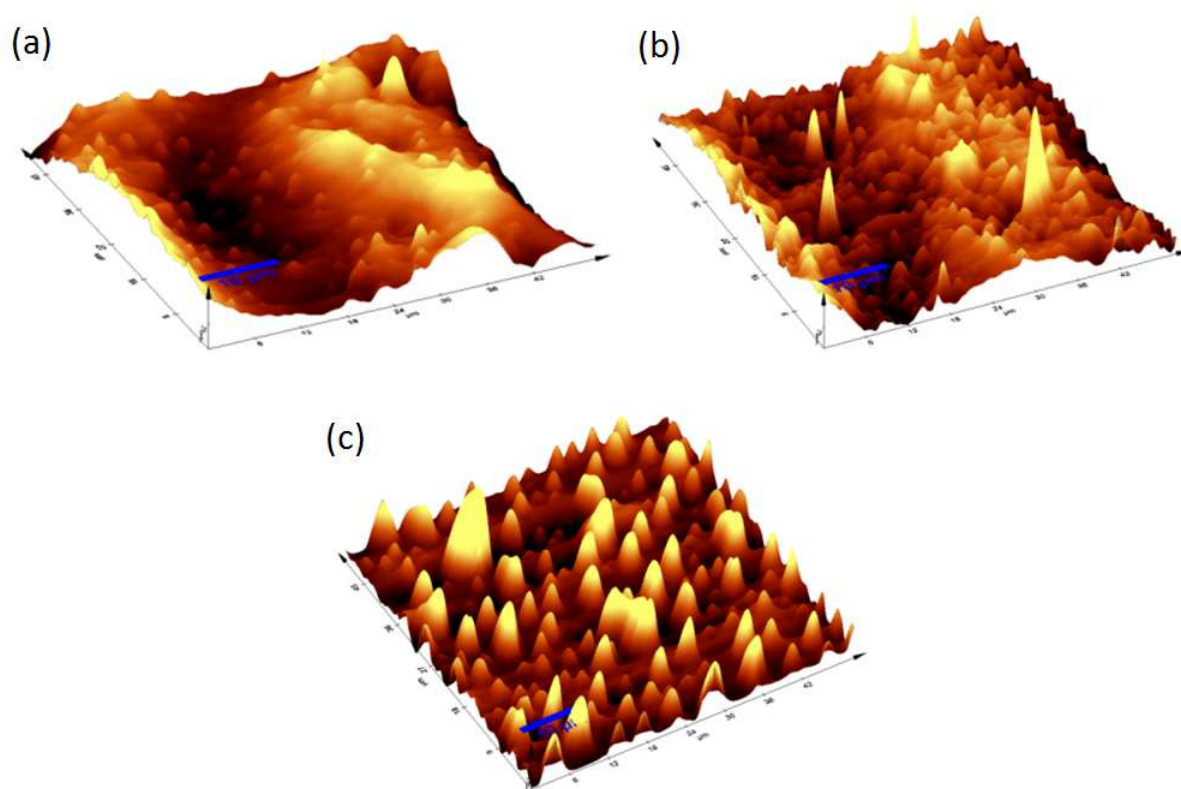


Figura 5.1: AFM do PVA e de duas amostras contendo nanopartículas de ouro. A Figura (a) apresenta apenas o polímero depositado, (b) a amostra produzida com tempo de secagem de 2 horas e (c) a amostra com tempo de secagem de 24 horas.

horas para obter as amostras desejadas, foi determinado empiricamente. Pode-se considerar que este é um tempo longo de secagem e que garante a produção de um filme com baixo nível de água em sua composição. Visualmente a amostra com tempo de secagem de 2 horas apresenta as mesmas características da amostra com tempo de secagem de 24 horas. Portanto, a análise de AFM foi fundamental para observar o comportamento das nanopartículas sobre a superfície polimérica.

Como a água foi usada para a produção das nanopartículas e da mistura de PVA, o processo de deposição de nanopartículas poderia afetar a integridade do PVA, ou mesmo, uma pequena quantidade de PVA poderia promover uma envoltória ao redor das nanopartículas inviabilizando sua exposição ao H_2S . Desse modo, além dos experimentos de AFM, as amostras foram caracterizadas por espectrometria Raman para determinar o comportamento químico da superfície das amostras produzidas. Como os dados de AFM apresentam apenas as características morfológicas, e mesmo que aparentemente o PVA não afetasse a exposição das nanopartículas, essa informação deveria ser confirmada de um modo mais criterioso.

Os procedimentos de preparo de amostras usados para a realização da espectrometria Raman foram iguais aos utilizados na preparação de amostras para a caracterização por AFM.

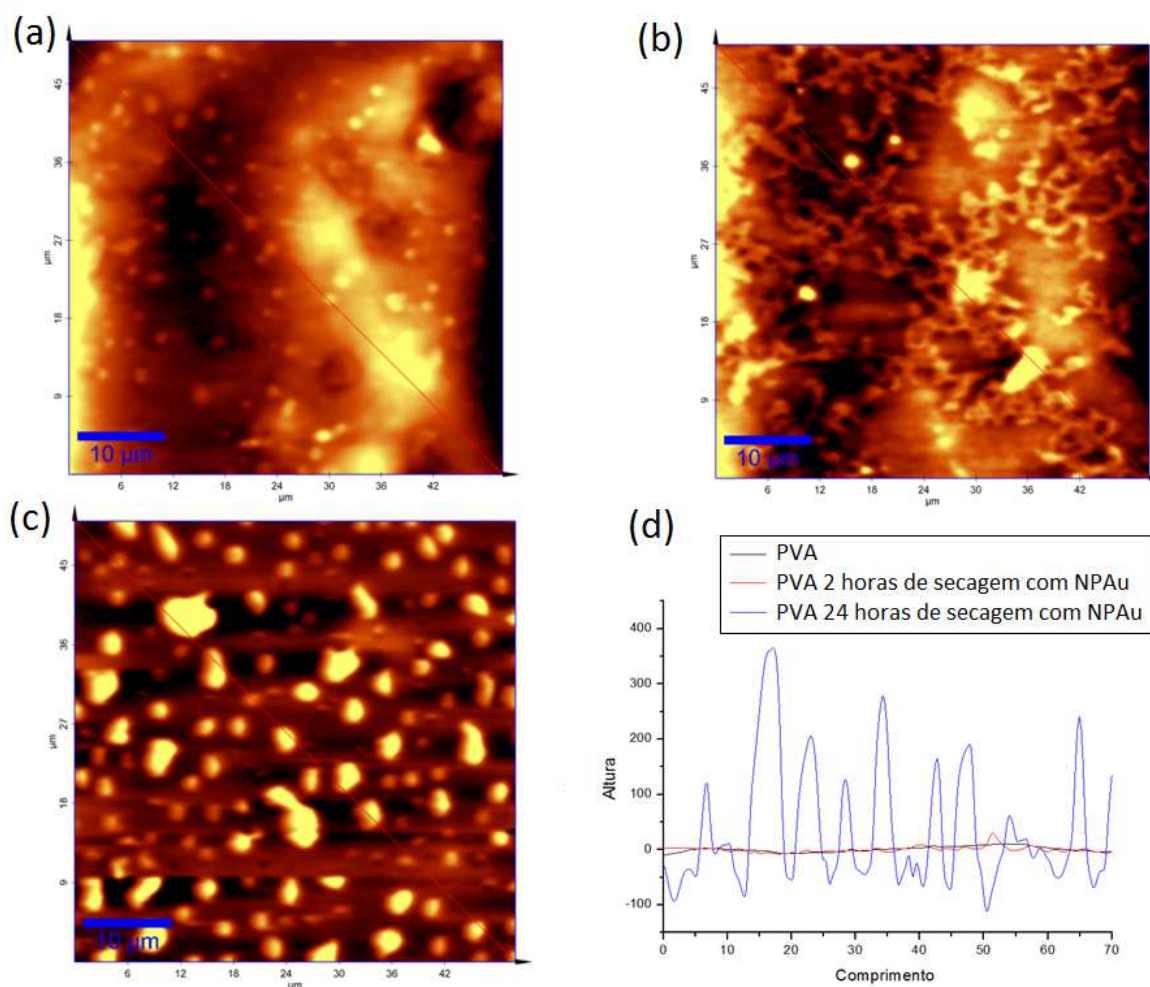


Figura 5.2: AFM do PVA com e sem nanopartículas de ouro em projeção 2D. (a) Representação do corte na projeção 2D do PVA, (b) Representação do corte na projeção 2D do PVA com tempo de secagem de 2 horas com AuNP, (c) Representação do corte na projeção 2D do PVA com tempo de secagem de 24 horas com AuNP, (d) Gráfico de altura por comprimento do corte estabelecido na projeção 2D.

Na análise da amostra com tempo de secagem igual a 2 horas verificou-se que o sinal de fluorescência das nanopartículas foi suprimido devido as nanopartículas aplicadas sobre o PVA ficarem imersas dentro da matriz do polímero. Portanto, não se observou a fluorescência característica das nanopartículas de ouro quando submetidas à excitação 532 nm. Entretanto a amostra com o tempo de secagem igual a 24 horas apresentou uma elevada fluorescência em relação à amostra produzida com 2 horas de secagem. A Figura 5.3 (a) ilustra as informações descritas anteriormente.

A Figura 5.3 (a) mostra os espectros correspondentes à amostra com PVA e com as nanopartículas mostradas de forma isolada tem o objetivo de esclarecer o comportamento observado nos dois experimentos realizados, ou seja a interação das nanopartículas com a

matriz de PVA nos dois tempos de secagem.

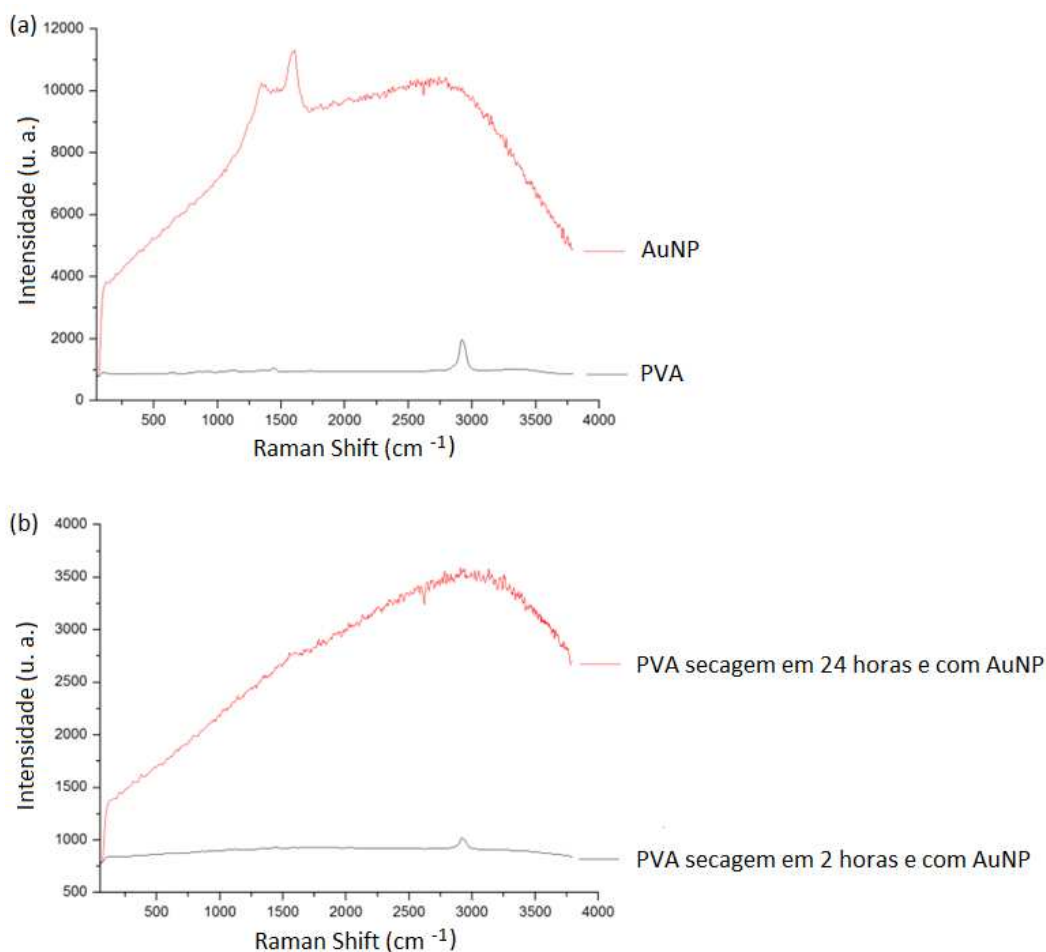


Figura 5.3: (a) Espectro Raman de amostra de PVA e AuNP isoladas. (b) Espectro Raman do PVA com tempo de secagem de 24 horas com AuNP e PVA com tempo de secagem de 2 horas com AuNP.

Todas as informações apresentadas nesta Seção 5.1 tiveram como objetivo estabelecer a metodologia de aderência de nanopartículas de ouro sobre a fibra óptica de sílica. Por não consistirem em procedimentos complexos, este é um processo de baixo custo e tem potencial para uma futura fabricação em escala comercial. Na Seção 5.2, a seguir, discutem-se os procedimentos de montagem do sensor no sistema de amostragem de H_2S e uma previsão do comportamento esperando do detector.

5.2 Configuração e montagem do detector de H_2S

Na montagem do detector utilizou-se fibra óptica de sílica com 400 micrometros de diâmetro do núcleo e 440 micrometros da casca. Realizou-se inicialmente a clivagem da fibra de modo a garantir a uniformidade da superfície de aglutinação das nanoestruturas. Após a

clivagem, passou-se ao processo de aplicação de PVA, que seguiu as orientações apresentadas na Seção 5.1. Após o processo de aplicação do PVA a fibra óptica foi mantida para secagem em posição vertical para melhor uniformizar a camada de polímero aplicada. O processo de secagem foi realizando em dois diferentes tempos (2 e 24 horas).

A aplicação das nanopartículas de ouro seguiu procedimento diferente do anterior, pois consiste em uma mistura com menor viscosidade se comparada à do PVA. Portanto, aplicou-se a mistura contendo AuNPs sobre a fibra com o PVA. Para isso uma lâmina de vidro foi previamente limpa com álcool isopropílico e deixada secar por um período de 5 minutos à temperatura ambiente. Em seguida fixou-se a fibra com uma fita adesiva de forma a deixar apenas um pequeno pedaço da fibra sobre a lâmina de vidro, conforme a Figura 5.4.



Figura 5.4: Aplicação das nanopartículas de ouro sobre a fibra clivada com PVA depositado em um período de 24 horas.

Antes da aplicação da nanopartícula de ouro na fibra óptica, 3 mL do coloide foram centrifugados por um período de 15 minutos com uma rotação de 7.500 rpm. Após o processo de centrifugação, retirou-se o volume de 2 mL de água livre e o material que sobrou foi mantido sob agitação. Aplicou-se, após a agitação da amostra, um volume de 50 microlitros sobre a fibra. O processo de secagem do coloide tende a elevar a concentração das nanopartículas em uma dada área, fato importante devido o efeito de fluorescência destas nanoestruturas ser diretamente proporcional à sua concentração.

Junto à fibra em que foram depositadas as nanopartículas sobre camada de PVA foi conectado um tubo de teflon com o objetivo incorporar todo o sistema a uma borracha de vedação, impedindo qualquer tipo de vazamento de gás dentro do laboratório. A borracha de vedação também permitiu conectar o sistema ao recipiente de amostragem de H_2S . Na Figura 5.5 é possível observar a montagem desenvolvida para o detector de H_2S , composto por dois polímeros, o de conexão (cor branca) e o de vedação (cor branca translúcida).

A operação adequada do detector de H_2S prevê que a fonte óptica esteja posicionada à 90° do detector. Tal configuração impediria que o sinal da fonte incida sobre o detector e leve



Figura 5.5: Montagem do detector de H_2S , sendo apresentado os dois polímeros, o de conexão (cor branca) e o de vedação (cor branca translúcida).

à saturação do detector óptico que deve captar somente o sinal de fluorescência gerado pelas nanopartículas de ouro. A configuração considerada neste trabalho é conhecida na literatura [91], sendo uma configuração tradicionalmente aplicada em medidas de fluorescência. A Figura 5.6 ilustra um esquema do posicionamento usado entre o detector de H_2S e a fonte óptica. Nos experimentos utilizou-se uma lâmpada incandescente (luz branca) como fonte óptica, por ser uma fonte que apresenta banda mais ampla em relação ao espectro na região do visível (400 a 800 nm).

Um problema observado no experimento foi a densidade de potência absorvida pela fibra devido a sua abertura numérica, densidade esta transmitida pela fibra óptica até o espectrofotômetro da Ocean Optics USB2000 configurado para operar na região do visível (400 a 800 nm). Esta é uma fonte óptica de alta potência, uma lâmpada de 15 W (lâmpada incandescente, Osram). Outras fontes ópticas foram utilizadas, como um LED de alto brilho ou um LED emitindo no verde, mas não apresentaram resultados capazes de evidenciar o processo de fluorescência das nanopartículas depositadas sobre a fibra recoberta por PVA.

Após a introdução do elemento sensor no ambiente de teste, finalmente realizou-se a caracterização do detector de H_2S . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.7, onde são mostrados os três sinais, a caracterização da fibra clivada, a caracterização da fibra recoberta com PVA e a caracterização da fibra recoberta com PVA e nanopartículas de ouro. A normalização dos sinais foi efetuada para proporcionar a melhor interpretação dos resultados, evidenciando assim cada situação apresentada.

Em relação às curvas mostradas na Figura 5.7 é possível destacar que a fibra clivada e a fibra contendo somente PVA apresentam curvas de absorção muito semelhantes, fato bem diferente do observado para o sistema recoberto com PVA e contendo as nanopartículas de

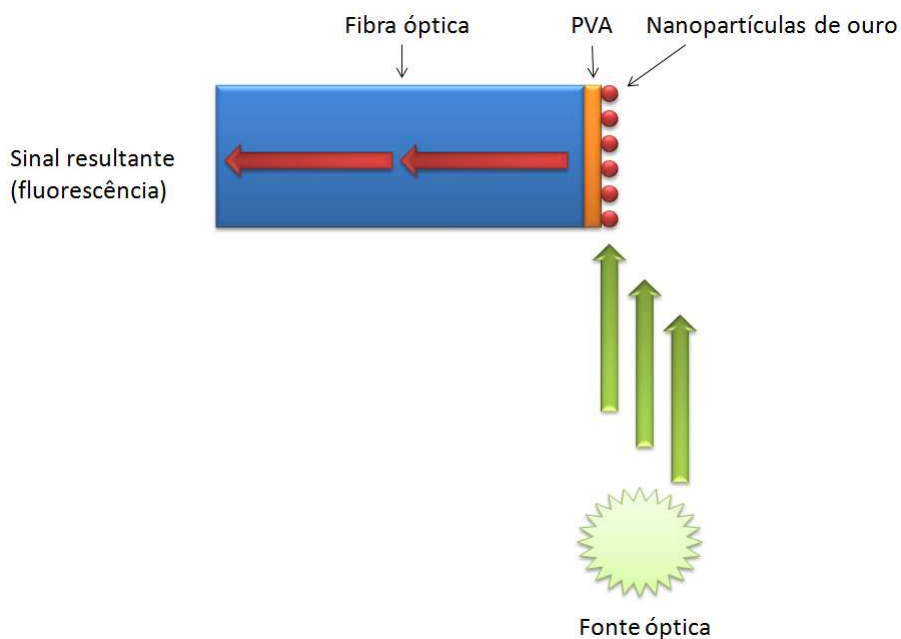


Figura 5.6: Esquema da configuração montada para obtenção do sinal do detector de H_2S .

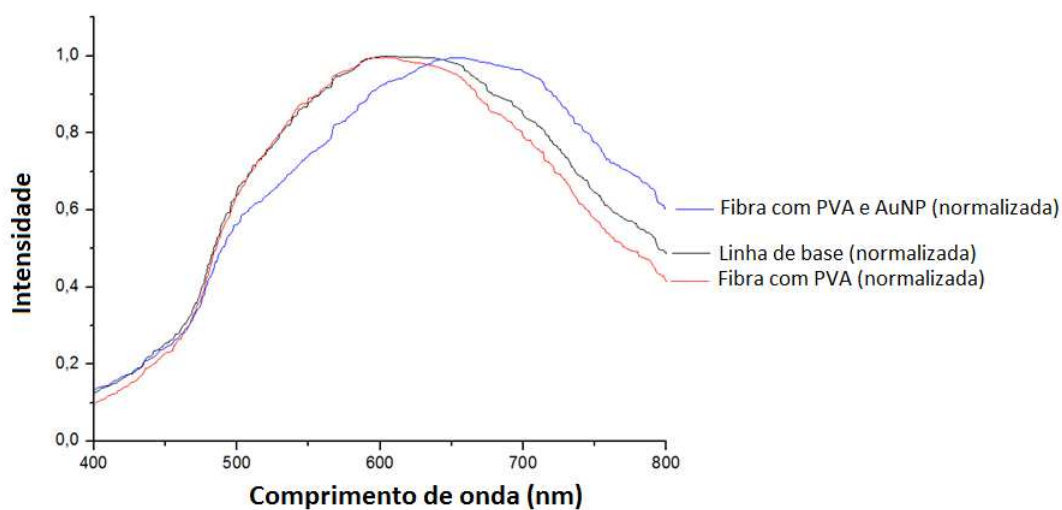


Figura 5.7: Caracterização do sensor de H_2S , contendo as curvas referentes a caracterização da fibra clivada, a caracterização da fibra recoberta com PVA e a caracterização da fibra recoberta com PVA e contendo as nanopartículas de ouro.

ouro. Devido ao efeito da ressonância de plasmon, a curva referente à fibra recoberto com PVA e contendo as nanopartículas de ouro apresenta algumas características particulares, como o aumento da absorção na região próxima a 550 nm e o efeito da fluorescência na região de 630 nm, o que promove a elevação do sinal nessa região. Essas duas regiões foram consideradas como as faixas do espectro de interesse para o funcionamento do detector de H_2S .

As regiões de absorbância e fluorescência foram destacadas no espectro gerado por um detector de H_2S . O equipamento de captura dos dados foi ajustado de modo a reduzir os ruídos para melhor apresentar o comportamento do detector quando entrasse em contato com o H_2S . Portanto, as curvas apresentadas na Figura 5.8 apenas ilustra os efeitos, de modo a enfatizar as regiões do espectro que apresenta as características de absorção e de fluorescência do sistema desenvolvido.

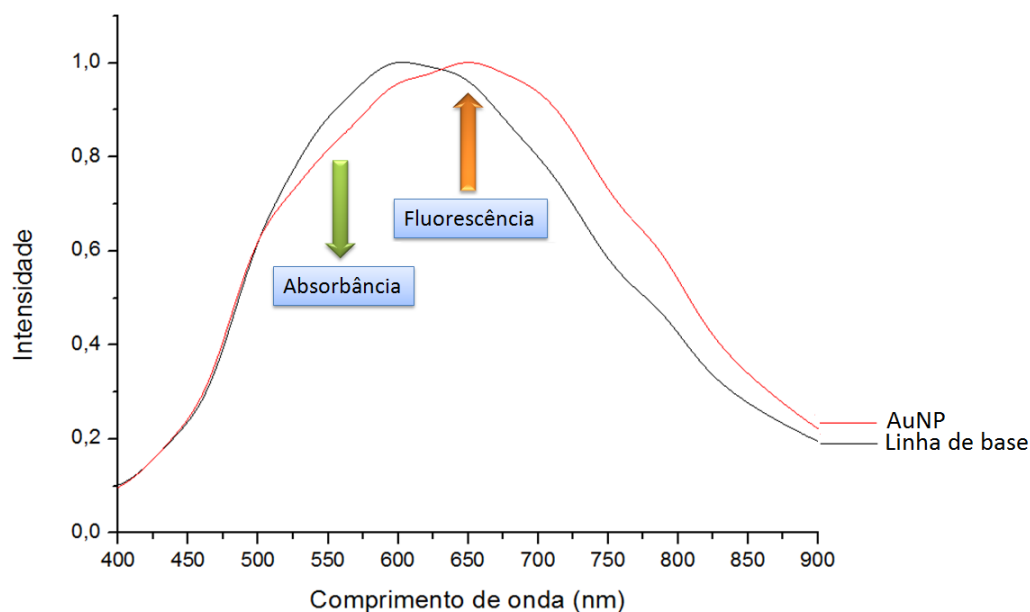


Figura 5.8: Espectro da fibra clivada e do detector de H_2S , destacando a região dos efeitos de absorbância e fluorescência.

Para verificar a influência da quantidade de nanopartículas no sinal de fluorescência foram produzidos três detectores de H_2S com quantidades diferentes de nanopartículas: a primeira consistiu na aplicação de aproximadamente 50 microlitros do coloide, a segunda com 100 microlitros e a terceira com 200 microlitros. A elevação da concentração das nanopartículas, ou seja, o uso de 200 microlitros possibilitou verificar a influência da alta concentração das nanopartículas de ouro no sinal do detector. A Figura 5.9 ilustra a influência no sinal de fluorescência do detector quando é aumentada a quantidade de nanopartículas, passando de 650 nm para 724 nm.

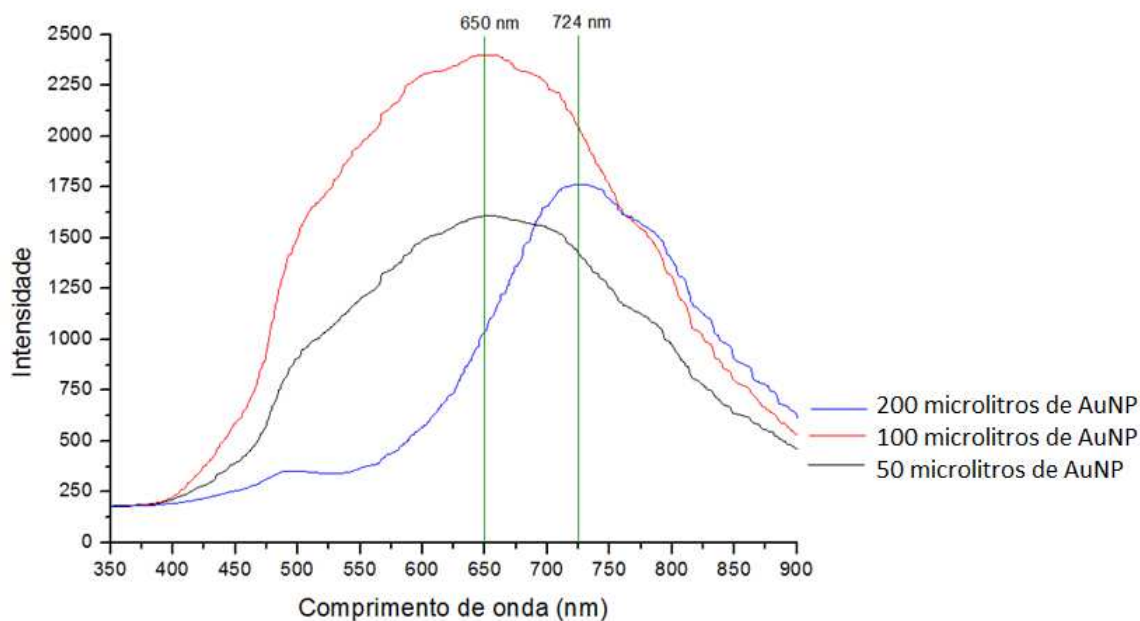


Figura 5.9: Resposta dos detectores de H_2S produzidos 50, 100 e 200 microlitros de nanopartículas de ouro.

A elevação da concentração de nanopartículas de ouro tende a intensificar dois efeitos, o de elevação do sinal de absorbância na região de 560 nm e do processo de aglutinação das nanopartículas. A aglutinação entre as nanoestruturas promove uma maior interação e a manifestação de diferentes modos de absorção, provocando um deslocamento de absorção mais forte para regiões com o comprimento de onda maiores, efeito conhecido por *blue shift*. Observa-se a influência do efeito de aglutinação na eficiência do detector, sendo esta informação discutida no Capítulo 6, onde são apresentadas as características de operação do detector de H_2S desenvolvido neste trabalho.

Capítulo 6

Detecção de H_2S

A detecção de H_2S é importante do ponto de vista prático, conforme já comentado, devido sua grande toxidez ao seres humanos. Além disso, como se trata de um gás com densidade mais alta do que o ar tende a ficar depositado em ambientes fechados. O presente Capítulo tem como foco apresentar o mecanismo de detecção do H_2S em fase gasosa. O Capítulo 5 apresentou as características construtivas do detector, sendo agora discutido sua caracterização e comportamento quando entra em contato com o H_2S .

6.1 Montagem experimental para detecção de H_2S

Devido à possibilidade de vazamentos e pela característica nociva do H_2S , todos os procedimentos de segurança exigidos foram estritamente obedecidos para minimizar o risco de sua manipulação, inclusive os procedimentos de geração e descarte realizados em capela de exaustão. Os experimentos de detecção foram realizados em laboratório de química habilitados com sistemas de segurança para trabalhos com esse tipo de substância e contando com dois operadores trabalhando em conjunto.

Trabalhar com H_2S em fase gasosa apresenta uma vantagem que é a não existência dos efeitos de coordenação normalmente observados em ambientes com solvente líquido. Desse modo, a interação química entre enxofre e ouro tende a ser direta e associada à grande força de ligação entre esses dois elementos químicos. Por esse motivo, pode-se afirmar que este trabalho desenvolveu um detector e não um sensor de H_2S , pois o sistema aqui desenvolvido apresenta a característica de irreversibilidade entre a ligação enxofre-ouro[92]. Deve-se destacar que a característica de irreversibilidade potencializa o funcionamento do detector aqui desenvolvido como um detector de nível que encontra aplicação em ambientes industriais com possibilidade de contaminação por H_2S .

A capacidade de detecção das nanopartículas metálicas pode ser explorada de diferentes formas. Na literatura alguns estudos já exploram esses materiais com relação a suas características de detecção por colorimetria, por absorção na região do infravermelho próximo, por espectrometria Raman estimulada, por técnicas eletroquímicas e por fluorescência [93]. Nesse trabalho utilizou-se técnica de emissão por fluorescência, pois consiste em um modo de análise relativamente simples, como grande reprodutibilidade das medidas e com alto potencial para o desenvolvimento de sistemas comerciais. A Figura 6.1 mostra a montagem desenvolvida para a realização do experimento, sendo a fonte de estimulação colocada externamente ao ambiente contendo o H_2S e a 90 graus em relação ao elemento de detecção.

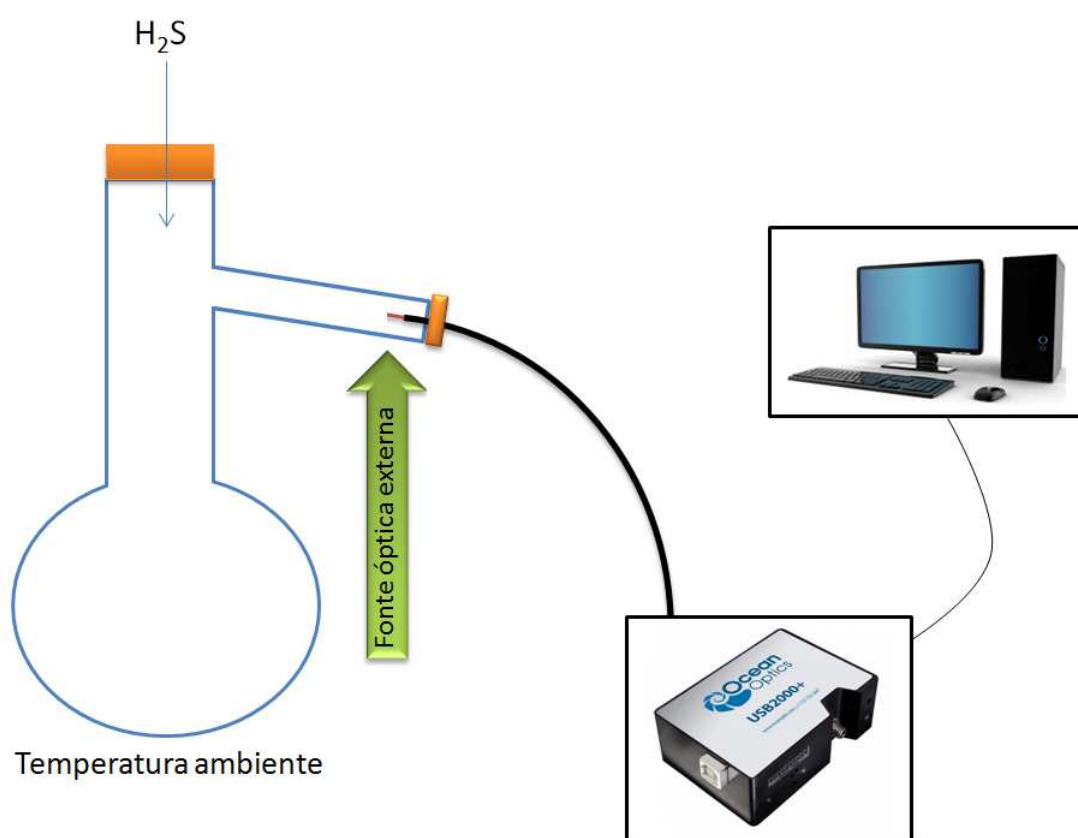


Figura 6.1: Esquema utilizado para o experimento de detecção de H_2S por efeito de fluorescência, onde é possível verificar a posição externa da fonte de estimulação do efeito de fluorescência nas nanopartículas de ouro.

A geração do H_2S se deu pela reação de aproximadamente 470 mg de sulfeto de sódio hidratado com ácido sulfúrico concentrado e em excesso, onde o volume aproximado do ácido adicionado ao sistema foi de 10 mL. A reação foi exotérmica e a adição do ácido foi rapidamente seguida pela colocação de uma vedação para manter o gás confinado no recipiente vedado. Devido à elevada densidade do H_2S ($1,36 \text{ kg.m}^{-3}$) em relação ao ar ($1,22 \text{ kg.m}^{-3}$),

tal procedimento pode ser realizado sem a observação de perdas consideráveis do gás para o ambiente. A transferência do H_2S foi realizada com o auxílio de uma seringa, sendo retirado 5 mL de gás e adicionando seguidas vezes 1 mL no ambiente de teste. A geração de gás e o experimento de detecção foram realizados em recipiente de vidro, previamente limpo e seco. O recipiente de vidro para a geração do H_2S apresentou o volume de 527,2 mL e o local de avaliação do detector apresentou volume de 614,7 mL, sendo esses valores considerados nos cálculos de detecção do H_2S .

O H_2S produzido foi introduzido no recipiente de forma sequencial, com adição de 1 mL em intervalos de 30 segundos. Com o intervalo de 30 segundos foi possível verificar a estabilização do sinal de fluorescência. O espectrofotômetro usado apresentava os dados em tempo real e permitiu acompanhar o comportamento do espectro na região de interesse. Foi utilizando uma câmara de vidro (balão com saída lateral) para confinar o H_2S , o detector em fibra contendo as nanopartículas de ouro, o espectrofotômetro e notebook para fazer a aquisição de dados. É interessante destacar que a amostra com tempo de secagem igual a 2 horas também foi testada, porém não houve nenhuma alteração no espectro de fluorescência quando o detector entrava em contato com H_2S .

6.2 Experimentos de detecção de H_2S

O primeiro experimento com H_2S foi realizado com um detector construído com 50 uL do coloide de ouro, fato que provocou a deposição de uma pequena quantidade de nanoestruturas na ponta da fibra. Entretanto, com essa quantidade foi possível verificar o efeito da redução da fluorescência da banda plasmônica no momento em que o detector entrou em contato com o H_2S . Esse resultado pode ser observado na Figura 6.2 (a), onde é visível a diminuição da fluorescência do detector na região de 650 nm, devido à redução na disponibilidade de elétrons livres relacionados ao processo de ressonância de Plasmon nas nanopartículas de ouro.

Figura 6.2(b) apresenta as curvas que descrevem o comportamento do pico de absorção em 650 nm pela quantidade de H_2S adicionando, sendo possível verificar que a redução do valor de absorção implica no decaimento de forma gradativa e linear em relação a quantidade de gás adicionando. Nesse experimento foram adicionadas cinco frações do gás, totalizando 5 mL, ou 1,9 ppm no total com adições de aproximadamente 0,4 ppm cada. Devido à dificuldade em especificar a quantidade de nanopartícula de ouro presentes na superfície do detector, o sinal obtido pode apresentar características particulares e variáveis dependente da quantidade de nanopartículas presente. Isto poderia ser utilizado como um protocolo de

calibração a ser desenvolvido caso o detector de H_2S evolua para a obtenção de um protótipo para aplicação comercial em uma situação futura.

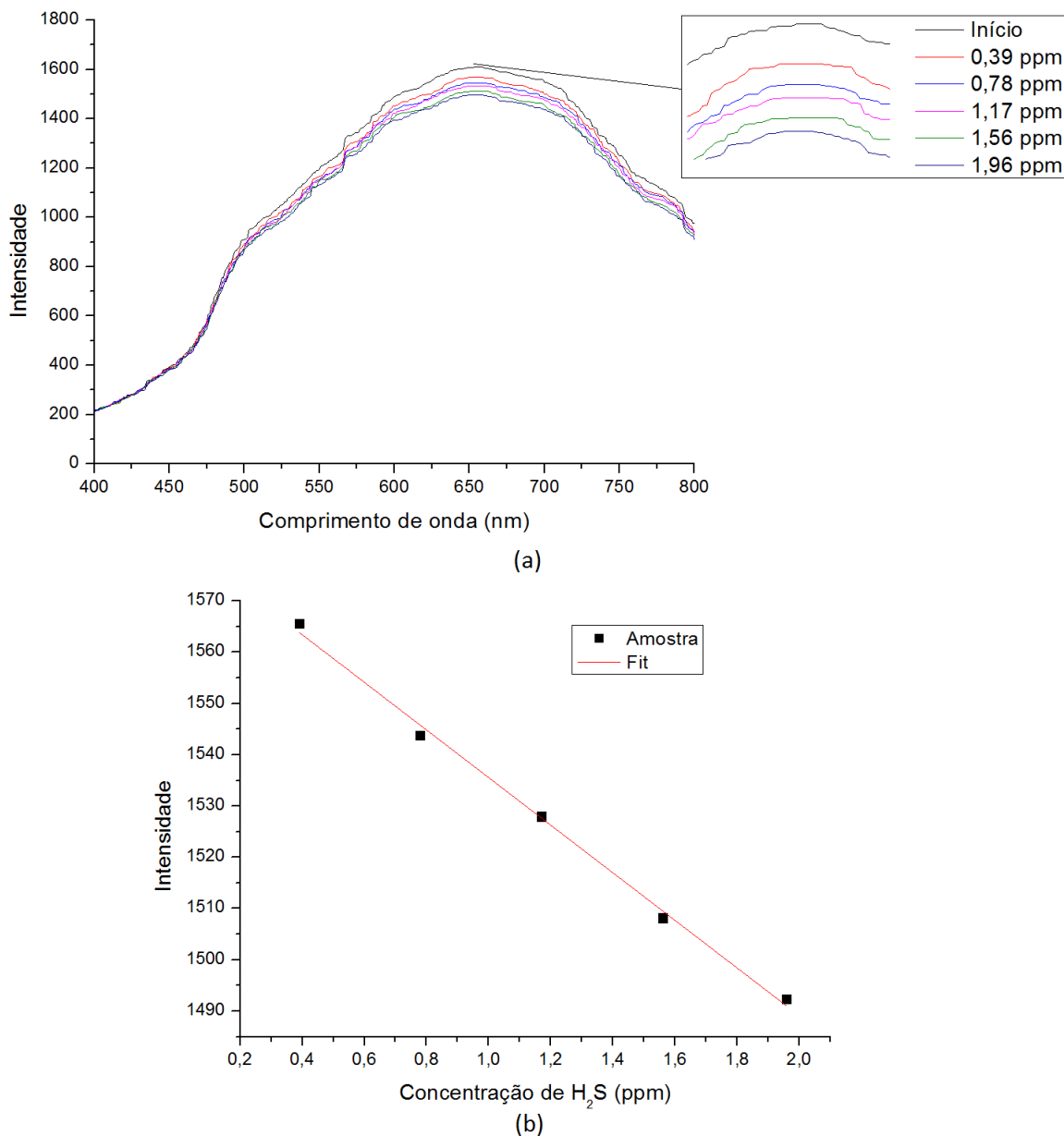


Figura 6.2: (a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 50 microlitros de coloide de ouro. (B) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S .

O segundo experimento foi realizado com a utilização de 100 microlitros, totalizando duas aplicações de 50 μ L com intervalo de 40 minutos após a primeira aplicação. A Figura 6.3 mostra os dados experimentais obtidos deste detector. Onde a primeira característica do detector foi a maior variação na amplitude do sinal de fluorescência, ou seja, a maior quantidade de nanopartículas elevou o efeito de fluorescência no detector. Acompanhando a ponderação anterior é possível dizer que a elevação da sensibilidade do sistema favorece o

processo de detecção do H_2S , porém a curva de intensidade por concentração de gás mostra a perda da característica linear observada no experimento anterior. A perda da linearidade está relacionada à quantidade de nanopartículas presente na ponta da fibra óptica, pois como a área superficial que contem as nanoestruturas não aumenta, não há um aumento na capacidade de detecção, há apenas uma maior interação entre as nanopartículas presentes na amostra. Por consequência, há uma maior fluorescência e uma maior depreciação desse sinal.

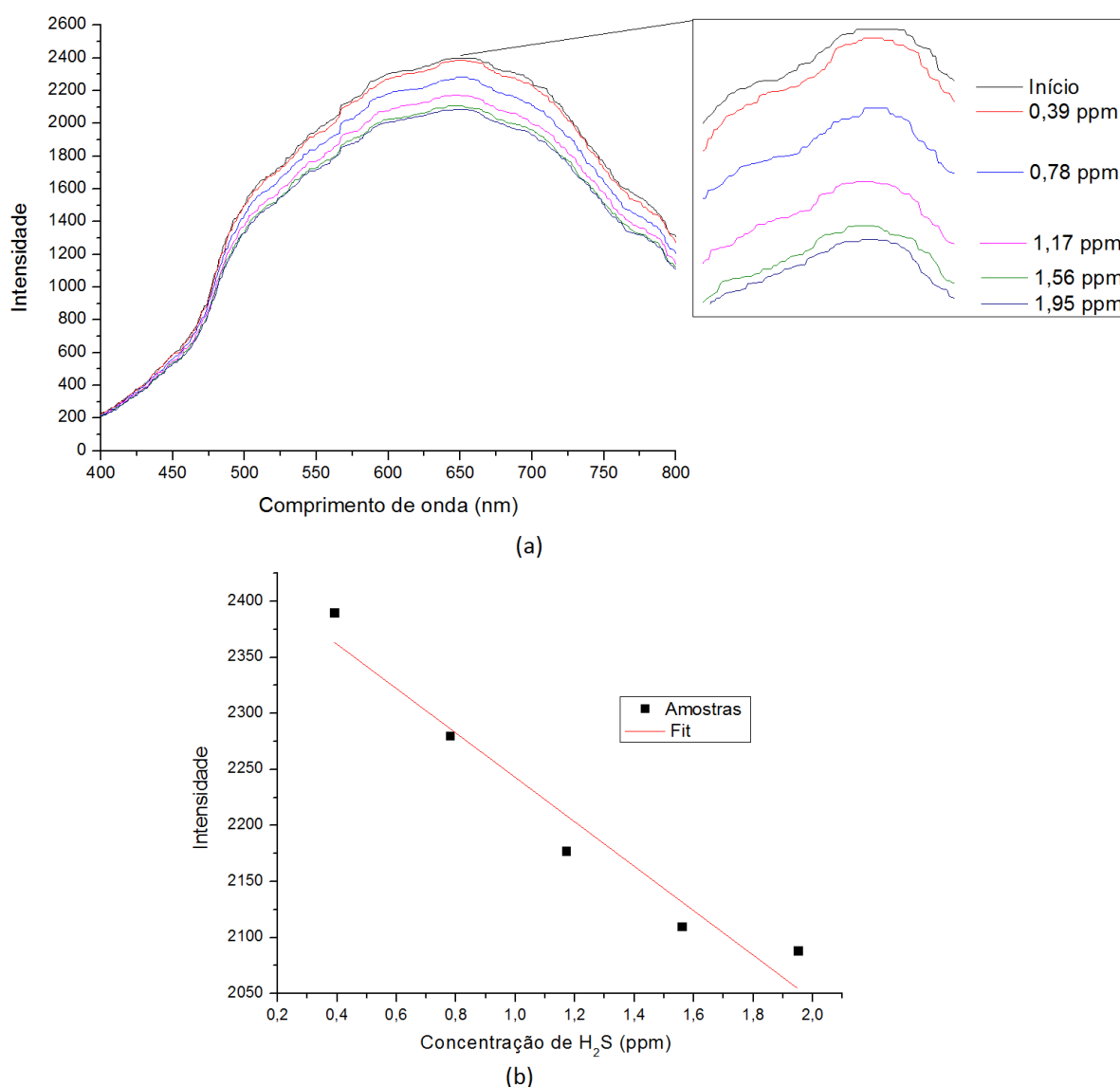


Figura 6.3: (a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 100 microlitros de coloide de ouro. (b) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S .

Elevar a quantidade de nanopartículas no sistema promove um aumento no efeito da fluorescência e intensificar as interações entre essas nanoestruturas, fato que diminui sua capacidade de interagirem com o H_2S . Isto faz com que a saturação do sistema seja acelerada.

Desse modo, existe uma quantidade ótima de nanopartículas para uma dada seção circular da fibra clivada, ou seja, uma concentração a acima desse limite tende a promover uma interação entre as nanopartículas, diminuindo sua ação de detecção do H_2S e aumentando a possibilidade da ocorrência do efeito de aglutinação.

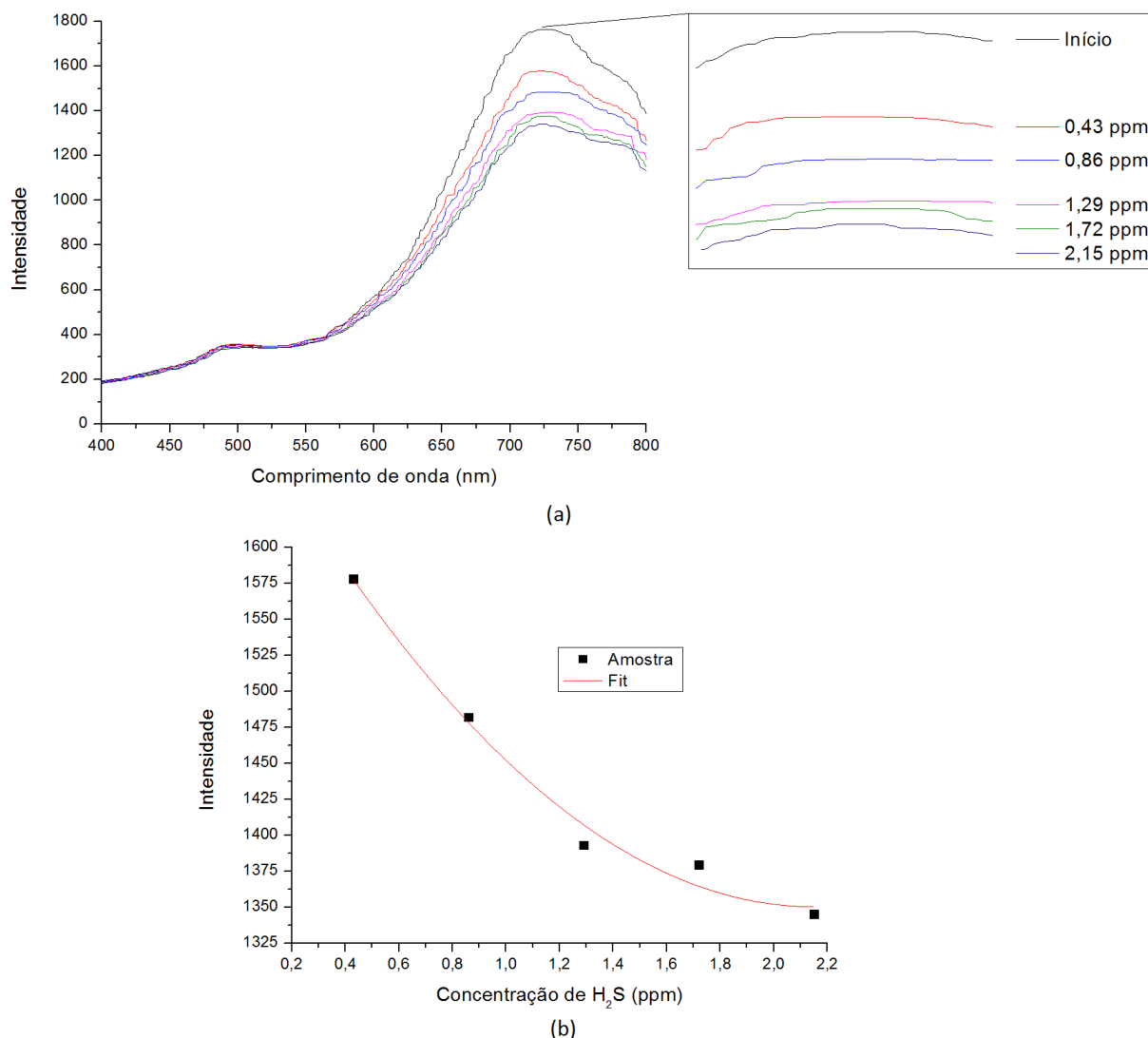


Figura 6.4: (a) Sinal do detector de H_2S produzido com apenas 200 microlitros de coloide de ouro. (b) Dados de intensidade a 650 nm ao longo da adição do H_2S .

Tentando avaliar a influência da alta concentração de nanopartículas no sinal de fluorescência do detector, um dispositivo foi produzido com 200 microlitros de coloide de ouro. A Figura 6.4 mostra o comportamento do detector produzido, onde é possível verificar o grande deslocamento do sinal medido em comprimento de onda, havendo elevada absorção na região de 550 nm e uma elevação da fluorescência na região de 700 nm. Portanto, esta é uma indicação de que a grande quantidade de nanopartículas promove o efeito de aglutinação entre elas. Embora a capacidade de detecção do sistema ainda seja observada, mas o

comportamento linear do dispositivo não se observa na Figura 6.4(b).

Na literatura é conhecido que a ressonância de plasmon de superfície localizada em nanoestruturas pode apresentar comportamento de multiplicidade e ocorrer devido a variabilidade de modos vibracionais que uma nanoestrutura pode apresentar. Portanto, nanoestruturas ou sua aglomeração não simétrica pode apresentar diferentes comprimentos de onda de absorção[94]. Além dos diferentes modos de absorção na aglutinação há a possibilidade do surgimento da elevação do campo eletromagnético entre duas nanoestruturas, efeito ainda em estudo. Portanto, o sistema aqui desenvolvido pode em estudo futuros torna-se uma sonda de estimulação para experimentos voltados para a observação de efeitos não lineares, ou seja, ambientes que exigem alta energia para que esses efeitos possam ser observados.

É interessante destacar que níveis acima de 8 ppm de H_2S não foram utilizados nos experimentos devido aos critérios de segurança estabelecidos pelo laboratório. Como o foco principal desse trabalho é mostrar a viabilidade na detecção de H_2S na fase gasosa, a quantidade usada foi suficiente para mostrar a operação do sistema montado.

Outra característica a ser destacada é a simplicidade do sistema montado, com operação similar ao observado em outros estudos relativos à detecção de gases com o comportamento semelhante ao aqui estudado [14, 95, 96]. A aplicação desse sistema em ambientes industriais requer mais testes, sendo a posposta estabelecida inicialmente nesse trabalho atingida e com grandes perspectivas para trabalhos futuros. Um dos problemas que pode ser objeto de investigação futura é o efeito de reversibilidade, fazendo com que obtenha-se efetivamente a operação como um sensor. A natureza agressiva do H_2S à saúde humana tem grande demanda por sensores deste tipo.

Capítulo 7

Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho desenvolveu-se um detector de H_2S com operação baseada em fluorescência de nanopartículas de ouro. Este dispositivo funciona em temperatura ambiente, sua faixa de operação ficou entre 0,4 a 2,0 ppm e o elemento de detecção não necessita de nenhum processo de condicionamento para sua operação. Para o desenvolvimento desse dispositivo foi necessário realizar a produção de nanopartículas em meio aquoso pelo método de estabilização por citrato, que possibilitou a formação de nanopartículas com diâmetro médio de 20 nm. Pela técnica de espectrofotometria e fluorescência foi possível verificar que a absorção ficou próxima a 540 nm e a emissão em torno de 630 nm. Testes em meio aquoso foram realizados para observar o comportamento da interação nanopartículas de ouro e enxofre, nanopartícula de ouro e tiocianato. Em todos os casos foi possível verificar a grande capacidade da interação do enxofre com as nanopartículas de ouro. Entretanto, o sulfeto mostrou-se mais eficiente tendo como destaque sua grande capacidade de aglutinação de nanopartículas, fato que promoveu uma considerável alteração na banda plasmônica. Este efeito também aconteceu com a adição do tiocianato, porém a aglutinação foi menos eficiente. O efeito de aglutinação foi realizado via microscopia eletrônica de varredura, e alterações na banda de emissão foram observadas a partir de medidas de espectrofotometria e espectro de fluorescência. Foi desenvolvida uma metodologia própria para deposição de nanopartículas de ouro com uso de álcool polivinílico, após a aplicação do polímero foi realizado um estudo para verificar a influência do tempo de secagem do polímero na fluorescência das nanopartículas depositadas. Este foi um resultado importante, pois a interação direta do H_2S com as nanopartículas de ouro afeta sua fluorescência, sendo este o princípio que fundamenta o detector. A variação na quantidade de nanopartículas depositada na fibra afeta o comportamento do sensor, onde observou-se uma elevação no sinal de fluorescência com o aumento da quantidade de nanopartículas. Aumentar a quantidade de nanopartículas favorece o surgimento do efeito de aglutinação, mas não compromete o funcionamento do detector.

Como perspectivas de continuidade e ações futuras seguindo a linha do trabalho aqui desenvolvido poderão gerar contribuições científicas, pode ser destacado:

- Desenvolvimento de rotinas e protocolos de calibração para o detector de H_2S ;
- Utilização de fibra com diâmetros maiores ou implementação de *tapers* na construção de detectores de H_2S , utilizando os mesmos procedimentos de produção realizados neste trabalho;
- Desenvolver mecanismo para tornar o detector aqui desenvolvido em um sensor, ou seja, conferir reversibilidade à interação nanopartícula de ouro com enxofre.

Referências Bibliográficas

- [1] F. B. Mainier and A. Rocha, “H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre,” in *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro-RJ*, 2003.
- [2] L. Adelson, I. Sunshine, *et al.*, “Fatal hydrogen sulfide intoxication. report of three cases occurring in a sewer,” *Arch. Pathol.*, vol. 81, no. 5, pp. 375–80, 1966.
- [3] G. Ahlborg *et al.*, “Hydrogen sulfide poisoning in shale oil industry,” *Arch. Indust. Hyg. & Occupational Med.*, vol. 3, no. 3, pp. 247–66, 1951.
- [4] M. S. Legator, C. R. Singleton, D. L. Morris, and D. L. Philips, “Health effects from chronic low-level exposure to hydrogen sulfide,” *Archives of Environmental Health: An International Journal*, vol. 56, no. 2, pp. 123–131, 2001.
- [5] S. K. Pandey, K.-H. Kim, and K.-T. Tang, “A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 32, pp. 87–99, 2012.
- [6] F. Baldini, A. Giannetti, A. A. Mencaglia, and C. Trono, “Fiber optic sensors for biomedical applications,” *Current Analytical Chemistry*, vol. 4, no. 4, pp. 378–390, 2008.
- [7] J. Bru, “Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy,” 2008.
- [8] B. C. Wilson, E. M. Sevick, M. S. Patterson, and B. Chance, “Time-dependent optical spectroscopy and imaging for biomedical applications,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 80, no. 6, pp. 918–930, 1992.
- [9] T. L. Guidotti, “Occupational exposure to hydrogen sulfide in the sour gas industry: some unresolved issues,” *International archives of occupational and environmental health*, vol. 66, no. 3, pp. 153–160, 1994.
- [10] W. Jirong and M. Hongyan, “Application of new technologies on high-h₂s gas conditioning in the puguang gas field [j],” *Natural Gas Industry*, vol. 5, p. 030, 2011.

- [11] H. Kreulen, G. Versteeg, C. Smolders, and W. Van Swaaij, "Selective removal of h₂s from sour gas with microporous membranes. part i. application in a gas-liquid system," *Journal of membrane science*, vol. 73, no. 2-3, pp. 293–304, 1992.
- [12] UTC, "<http://www.ccs.utc.com/ccs>," 10 de dezembro de 2016.
- [13] L. Patil and D. Patil, "Heterocontact type cuo-modified sno₂ sensor for the detection of a ppm level h₂s gas at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, no. 1, pp. 316–323, 2006.
- [14] A. E. Eroğlu, M. Volkan, and O. Y. Ataman, "Fiber optic sensors using novel substrates for hydrogen sulfide determination by solid surface fluorescence," *Talanta*, vol. 53, no. 1, pp. 89–101, 2000.
- [15] J. Lee, S. Mubeen, C. M. Hangarter, A. Mulchandani, W. Chen, and N. V. Myung, "Selective and rapid room temperature detection of h₂s using gold nanoparticle chain arrays," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 11, pp. 2623–2628, 2011.
- [16] M. D. Shirsat, M. A. Bangar, M. A. Deshusses, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 8, p. 083502, 2009.
- [17] D. Chavan, G. Patil, D. Kajale, V. Gaikwad, P. Khanna, and G. Jain, "Nano ag-doped thick film: A low-temperature gas sensor," *Journal of Sensors*, vol. 2011, 2011.
- [18] T. Fu, "Cus-doped cuo nanoparticles sensor for detection of h₂s and nh₃ at room temperature," *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 230–235, 2013.
- [19] H. Guo and S. Tao, "Silver nanoparticles doped silica nanocomposites coated on an optical fiber for ammonia sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 578–582, 2007.
- [20] C. Liu, K. Hayashi, and K. Toko, "Au nanoparticles decorated polyaniline nanofiber sensor for detecting volatile sulfur compounds in expired breath," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, no. 1, pp. 504–509, 2012.
- [21] Q. Yan, S. Tao, and H. Toghiani, "Optical fiber evanescent wave absorption spectrometry of nanocrystalline tin oxide thin films for selective hydrogen sensing in high temperature gas samples," *Talanta*, vol. 77, no. 3, pp. 953–961, 2009.
- [22] R. Kitture, D. Pawar, C. N. Rao, R. K. Choubey, and S. Kale, "Nanocomposite modified optical fiber: A room temperature, selective h₂s gas sensor: Studies using zno-pmma," *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.

- [23] J. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. Granqvist, and V. Lantto, "Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to h₂s at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 1, pp. 316–321, 2001.
- [24] I. Jimenez, J. Arbiol, G. Dezanneau, A. Cornet, and J. Morante, "Crystalline structure, defects and gas sensor response to no₂ and h₂s of tungsten trioxide nanopowders," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1, pp. 475–485, 2003.
- [25] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, "Hydrogen sulfide gas sensing properties of thin films derived from sno₂ sols different in grain size," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, no. 2, pp. 437–442, 2005.
- [26] D.-L. Tang, S. He, B. Dai, and X.-H. Tang, "Detection h₂s mixed with natural gas using hollow-core photonic bandgap fiber," *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 125, no. 11, pp. 2547–2549, 2014.
- [27] P. A. Govind, "Fiber-optic communication systems," *John Wiley, New York*, 2002.
- [28] L. Dykman and N. Khlebtsov, "Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2256–2282, 2012.
- [29] K. Omidfar, F. Khorsand, and M. D. Azizi, "New analytical applications of gold nanoparticles as label in antibody based sensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 43, pp. 336–347, 2013.
- [30] V. D. Badwaik, J. J. Bartonojo, J. W. Evans, S. V. Sahi, C. B. Willis, and R. Dakshinamurthy, "Single-step biofriendly synthesis of surface modifiable, near-spherical gold nanoparticles for applications in biological detection and catalysis," *Langmuir*, vol. 27, no. 9, pp. 5549–5554, 2011.
- [31] S. Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the characteristics of micro-and nano-structured surface plasmon resonance sensors," *Sensors*, vol. 11, no. 2, pp. 1565–1588, 2011.
- [32] J.-C. Tinguely, I. Sow, C. Leiner, J. Grand, A. Hohenau, N. Felidj, J. Aubard, and J. R. Krenn, "Gold nanoparticles for plasmonic biosensing: the role of metal crystallinity and nanoscale roughness," *BioNanoScience*, vol. 1, no. 4, pp. 128–135, 2011.
- [33] E. Shahriari, W. Yunus, and E. Saion, "Effect of particle size on nonlinear refractive index of au nanoparticle in pva solution," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 40, no. 2, pp. 256–260, 2010.

- [34] B. Lee, S. Kim, H. Kim, and Y. Lim, "The use of plasmonics in light beaming and focusing," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 34, no. 2, pp. 47–87, 2010.
- [35] Y.-J. Chang, Y.-C. Chen, H.-L. Kuo, and P.-K. Wei, "Nanofiber optic sensor based on the excitation of surface plasmon wave near fiber tip," *Journal of biomedical optics*, vol. 11, no. 1, pp. 014032–014032, 2006.
- [36] M. Donoval, A. Kuzma, A. Satka, M. Daricek, and P. Telek, "Shift of localized surface plasmon resonance in monolayer of small gold nanoparticles: Simulation predictions of interparticle coupling," *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127, no. 16, pp. 6322–6328, 2016.
- [37] S. Asiaei, R. C. Denomme, C. Marr, P. M. Nieva, and M. M. Vijayan, "Fast self-assembly kinetics of alkanethiols on gold nanoparticles: simulation and characterization by localized surface plasmon resonance spectroscopy," in *SPIE MOEMS-MEMS*, pp. 825107–825107, International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [38] Y. Mikhlin, A. Karacharov, M. Likhatski, T. Podlipskaya, and I. Zizak, "Direct observation of liquid pre-crystallization intermediates during the reduction of aqueous tetrachloroaurate by sulfide ions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 10, pp. 4538–4543, 2014.
- [39] Y. Mikhlin, M. Likhatski, A. Karacharov, V. Zaikovski, and A. Krylov, "Formation of gold and gold sulfide nanoparticles and mesoscale intermediate structures in the reactions of aqueous hauc1 4 with sulfide and citrate ions," *Physical chemistry chemical physics*, vol. 11, no. 26, pp. 5445–5454, 2009.
- [40] A. M. Schwartzberg, C. D. Grant, A. Wolcott, C. E. Talley, T. R. Huser, R. Bogomolni, and J. Z. Zhang, "Unique gold nanoparticle aggregates as a highly active surface-enhanced raman scattering substrate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 50, pp. 19191–19197, 2004.
- [41] H. E. Toma, V. M. Zamarion, S. H. Toma, and K. Araki, "The coordination chemistry at gold nanoparticles," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 21, no. 7, pp. 1158–1176, 2010.
- [42] M. Jakob, H. Levanon, and P. V. Kamat, "Charge distribution between uv-irradiated tio_2 and gold nanoparticles: determination of shift in the fermi level," *Nano Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 353–358, 2003.
- [43] R. da Silva Marques, A. R. Prado, P. F. da Costa Antunes, P. S. de Brito André, M. Ribeiro, A. Frizera-Neto, and M. J. Pontes, "Corrosion resistant fbg-based quasi-

- distributed sensor for crude oil tank dynamic temperature profile monitoring,” *Sensors*, vol. 15, no. 12, pp. 30693–30703, 2015.
- [44] J. M. López-Higuera, *Handbook of optical fibre sensing technology*. Wiley, 2002.
- [45] L. F. Pimentel, J. Júnior, A. Tavares, V. C. F. Mosqueira, and N. S. S. Magalhães, “Nanotecnologia farmacêutica aplicada ao tratamento da malária,” 2007.
- [46] R. M. de Carvalho, S. Rath, and L. T. Kubota, “Spr-uma nova ferramenta para biossensores,” *Quimica Nova*, vol. 26, no. 1, pp. 97–104, 2003.
- [47] E. Kretschmann and E. Kröger, “Reflection and transmission of light by a rough surface, including results for surface-plasmon effects,” *JOSA*, vol. 65, no. 2, pp. 150–154, 1975.
- [48] R. J. Green, R. A. Frazier, K. M. Shakesheff, M. C. Davies, C. J. Roberts, and S. J. Tendler, “Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 18, pp. 1823–1835, 2000.
- [49] R. Brown, “Absorption and scattering of light by small particles,” *Journal of Modern Optics*, vol. 31, no. 1, pp. 3–3, 1984.
- [50] J. L. Hammond, N. Bhalla, S. D. Rafiee, and P. Estrela, “Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries,” *Biosensors*, vol. 4, no. 2, pp. 172–188, 2014.
- [51] B. Gupta and R. Verma, “Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: principle, probe designs, and some applications,” *Journal of Sensors*, vol. 2009, 2009.
- [52] C. Elosua, I. R. Matias, C. Barriain, and F. J. Arregui, “Volatile organic compound optical fiber sensors: A review,” *Sensors*, vol. 6, no. 11, pp. 1440–1465, 2006.
- [53] C. Zamarreño, M. Hernaez, P. Sanchez, I. Del Villar, I. Matias, and F. Arregui, “Optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonances supported by tio₂/pss coatings,” *Procedia Engineering*, vol. 25, pp. 1385–1388, 2011.
- [54] M. Moreno, A. Martinez, P. Millan, and C. Camara, “Study of a ph sensitive optical fibre sensor based on the use of cresol red,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 143, pp. 553–556, 1986.
- [55] P.-K. Wei, Y.-J. Chang, and C.-W. Lee, “Sensitive plasmonic biosensor using gold nanoparticles on a nano fiber tip,” in *Biomedical Optics 2006*, pp. 60990J–60990J, International Society for Optics and Photonics, 2006.

- [56] Y. Lin, Y. Zou, Y. Mo, J. Guo, and R. G. Lindquist, "E-beam patterned gold nanodot arrays on optical fiber tips for localized surface plasmon resonance biochemical sensing," *Sensors*, vol. 10, no. 10, pp. 9397–9406, 2010.
- [57] R. Jorgenson and S. Yee, "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 12, no. 3, pp. 213–220, 1993.
- [58] A. Leung, P. M. Shankar, and R. Mutharasan, "Label-free detection of dna hybridization using gold-coated tapered fiber optic biosensors (tfobs) in a flow cell at 1310nm and 1550nm," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 131, no. 2, pp. 640–645, 2008.
- [59] J. F. L. Santos, M. J. L. Santos, A. Thesing, F. Tavares, J. Griep, and M. R. F. Rodrigues, "Localized surface plasmon resonance applied to biosensors and solar cells," *Química Nova*, vol. 39, no. 9, pp. 1098–1111, 2016.
- [60] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [61] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *et al.*, "Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 14, p. 7238, 2006.
- [62] Comsol, "<https://br.comsol.com/wave-optics-module>," 23 de novembro de 2016.
- [63] M.-C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.
- [64] W. R. Glomm, "Functionalized gold nanoparticles for applications in bionanotechnology," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 26, no. 3, pp. 389–414, 2005.
- [65] D. D. Evanoff and G. Chumanov, "Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 7, pp. 1221–1231, 2005.
- [66] J. M. Domínguez-Vera, N. Gálvez, P. Sánchez, A. J. Mota, S. Trasobares, J. C. Hernández, and J. J. Calvino, "Size-controlled water-soluble ag nanoparticles," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2007, no. 30, pp. 4823–4826, 2007.
- [67] S. K. Ghosh and T. Pal, "Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 11, pp. 4797–4862, 2007.

- [68] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55–75, 1951.
- [69] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, "Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5233–5237, 2008.
- [70] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, and Q. Huo, "Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 58, no. 1, pp. 3–7, 2007.
- [71] V. Amendola and M. Meneghetti, "Size evaluation of gold nanoparticles by uv- vis spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 11, pp. 4277–4285, 2009.
- [72] H. K. Lichtenthaler and C. Buschmann, "Chlorophylls and carotenoids: Measurement and characterization by uv-vis spectroscopy," *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001.
- [73] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, and Y. Xia, "Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 11, pp. 1084–1094, 2006.
- [74] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [75] J. Indian, "A new radiation," *Indian J. Phys*, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [76] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [77] H. Marceau, C.-S. Kim, A. Paolella, S. Ladouceur, M. Lagacé, M. Chaker, A. Vijh, A. Guerfi, C. M. Julien, A. Mauger, *et al.*, "In operando scanning electron microscopy and ultraviolet–visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 319, pp. 247–254, 2016.
- [78] G. Meyer and N. M. Amer, "Novel optical approach to atomic force microscopy," *Applied physics letters*, vol. 53, no. 12, pp. 1045–1047, 1988.
- [79] M. Tortonese, R. Barrett, and C. Quate, "Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection," *Applied physics letters*, vol. 62, no. 8, pp. 834–836, 1993.

- [80] D. Rugar, R. Budakian, H. Mamin, and B. Chui, "Single spin detection by magnetic resonance force microscopy," *Nature*, vol. 430, no. 6997, pp. 329–332, 2004.
- [81] S. C. Clear and P. F. Nealey, "Lateral force microscopy study of the frictional behavior of self-assembled monolayers of octadecyltrichlorosilane on silicon/silicon dioxide immersed in n-alcohols," *Langmuir*, vol. 17, no. 3, pp. 720–732, 2001.
- [82] P. Girard, "Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors," *Nanotechnology*, vol. 12, no. 4, p. 485, 2001.
- [83] J. Hu, Z. Wang, and J. Li, "Gold nanoparticles with special shapes: controlled synthesis, surface-enhanced raman scattering, and the application in biodetection," *Sensors*, vol. 7, no. 12, pp. 3299–3311, 2007.
- [84] S. Basu, S. Pande, S. Jana, S. Bolisetty, and T. Pal, "Controlled interparticle spacing for surface-modified gold nanoparticle aggregates," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5562–5568, 2008.
- [85] T. V. Basova, R. G. Parkhomenko, I. K. Igumenov, A. Hassan, M. Durmuş, A. G. Gürek, and V. Ahsen, "Composites of liquid crystalline nickel phthalocyanine with gold nanoparticles: liquid crystalline behaviour and optical properties," *Dyes and Pigments*, vol. 111, pp. 58–63, 2014.
- [86] E. P. Plueddemann, "Chemistry of silane coupling agents," in *Silane coupling agents*, pp. 31–54, Springer, 1991.
- [87] P. Khanna, R. Gokhale, V. Subbarao, A. K. Vishwanath, B. Das, and C. Satyanarayana, "Pva stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent," *Materials chemistry and physics*, vol. 92, no. 1, pp. 229–233, 2005.
- [88] S. M. Nasir and H. Nur, "Gold nanoparticles embedded on the surface of polyvinyl alcohol layer," *Journal of Fundamental Sciences*, vol. 4, 2008.
- [89] H. Shi, N. Xu, D. Zhao, and B.-Q. Xu, "Immobilized pva-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde," *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 10, pp. 1949–1954, 2008.
- [90] A. Pesapane, A. Lucotti, and G. Zerbi, "Fiber-optic sers sensor with optimized geometry: testing and optimization," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, no. 3, pp. 256–267, 2010.
- [91] C. Pulido and Ó. Esteban, "Tapered polymer optical fiber oxygen sensor based on fluorescence-quenching of an embedded fluorophore," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 184, pp. 64–69, 2013.

- [92] L. Fernandez, S. Marco, and A. Gutierrez-Galvez, “Robustness to sensor damage of a highly redundant gas sensor array,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 218, pp. 296–302, 2015.
- [93] G. Doria, J. Conde, B. Veigas, L. Giestas, C. Almeida, M. Assunção, J. Rosa, and P. V. Baptista, “Noble metal nanoparticles for biosensing applications,” *Sensors*, vol. 12, no. 2, pp. 1657–1687, 2012.
- [94] T. Chung, S.-Y. Lee, E. Y. Song, H. Chun, and B. Lee, “Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing,” *Sensors*, vol. 11, no. 11, pp. 10907–10929, 2011.
- [95] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, “Gold nanoparticles in chemical and biological sensing,” *Chemical reviews*, vol. 112, no. 5, pp. 2739–2779, 2012.
- [96] V. M. Zamarion, R. A. Timm, K. Araki, and H. E. Toma, “Ultrasensitive sers nano-probes for hazardous metal ions based on trimercaptotriazine-modified gold nanoparticles,” *Inorganic chemistry*, vol. 47, no. 8, pp. 2934–2936, 2008.